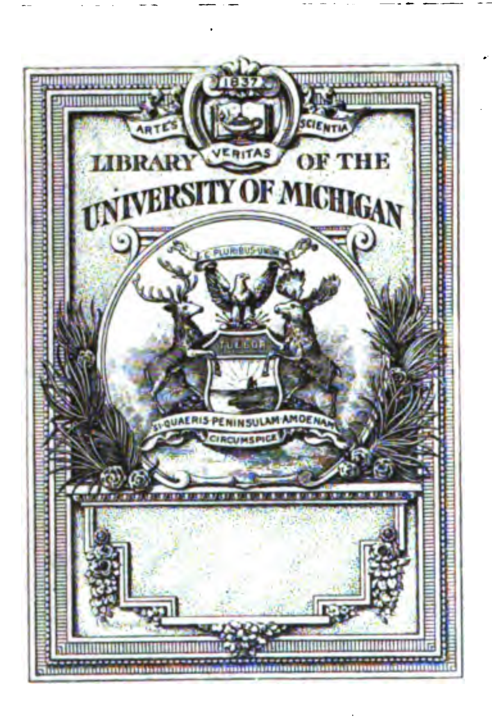
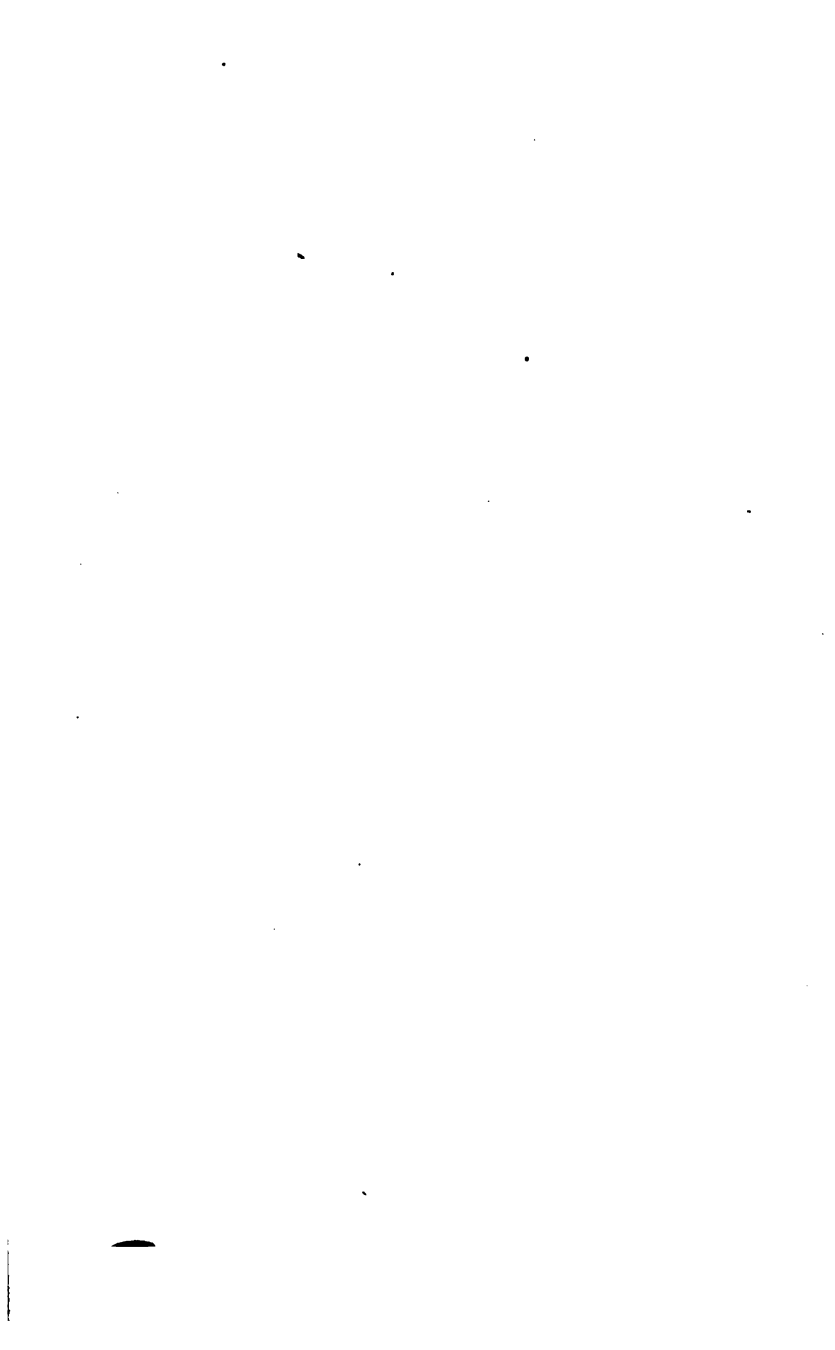








Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften, den 31. März 1831.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Eilfter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1832.



Inhalt.

Physik und Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Geologie.

Physik und Chemie.

Schall. Dessen Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Schalls ist, wie die vorhergehenden Jahresberichte bezeugen, in den letzteren Jahren ein Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Bekanntlich gab Newton's Formel kein richtiges Resultat der Berechnung für diese Geschwindigkeit, und de la Place fand, dafs dabei noch die Anwendung des Verhältnisses zwischen der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck und bei constantem Volumen fehlte, wodurch sich das berechnete Resultat dem gefundenen ziemlich näherte, jedoch stets noch eine zu geringe Geschwindigkeit angab. Nachdem dieses Verhältnifs durch Dulong's vortreffliche Versuche über die specifische Wärme der Gase mit viel gröfserer Genauigkeit als früher ausgemittelt worden war (Jahresb. 1831, p. 47.), hat es Simons *) auf die Berechnung der, von seinen Landsmännern Moll und van Beck vor einigen Jahren angestellten Versuche **) angewendet, und hat dabei gefunden, dafs Rechnung und Versuche so nahe mit einander übereinstimmen, dafs die Resultate der letzteren, zufolge ihrer unvermeidlichen Beobachtungsfehler, um die der Berechnung, um weniges darüber oder darunter schwanken.

*) Poggendorff's Annal. XIX. 115.

**) Jahresb. 1827. pag. 12.

Herapath *) hat für die Berechnung der Geschwindigkeit des Schalls andere Formeln aufgestellt, die sich auf seine eigenen Ansichten von der Natur und Constitution der Luftarten gründen, deren Resultat ebenfalls sehr nahe mit dem der Beobachtungen und vollkommen mit der Zahl des Mittelresultats von Moll's und van Beck's Versuchen übereinstimmen. In Betreff der Formeln selbst verweise ich auf Herapath's Abhandlung, worin außerdem eine Anwendung seiner Ideen auf Berechnung der, mit der Höhe der Atmosphäre abnehmenden Temperatur und Pression enthalten ist.

Ueber Fortpflanzung der Bewegung in elastischen Medien.

In einer Abhandlung, betitelt: Memoire sur la propagation du mouvement dans les milieux elastiques **), hat Poisson seine mathematisch-theoretischen Forschungen über die Schwingungen in luftförmigen Körpern fortgesetzt, nachdem er schon früher seine Untersuchungen in Betreff des Verhaltens in starren Körpern mitgetheilt hat (Jahresb. 1829, p. 4.). Die Natur dieser Arbeit bringt es mit sich, dafs ihre Ergebnisse in einem kurzen Bericht nicht mittheilbar sind, und in der Arbeit selbst studirt werden müssen.

Ueber die Gränze der Hörbarkeit der Töne.

Eine Untersuchung über die Gränze der Hörbarkeit der Töne ist von Savart angestellt worden ***). Man ist ziemlich einig darüber, dafs der niedrigste hörbare Ton aus ungefähr 30 Schwingungen auf die Secunde gebildet wird, allein über die Gränze der hohen Töne ist man verschiedener Meinung gewesen. Chladni nahm an, dafs 12000 einfache Schwingungen der höchste hörbare Ton seien, Biot setzt ihn

*) Journal of Science, Litterature and Art. N. S. VII. 167.

**) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 423.

***) A. a. O. pag. 337.

auf 8192, und Wollaston auf 21000 Schwingungen. Savart setzte sich vor, diefs auf experimentalem Wege auszumitteln. Er fand, dafs ein Streifen von Glas, von 3 Millimeter Durchmesser und 159 M. M. Länge, einen hörbaren Ton gab, obgleich die Anzahl seiner Schwingungen bis zu 31000 in der Secunde stieg. Bei Verkürzung des Streifens zu 150 M. M., wo er 33000 Schwingungen machte, wurde der Ton zuweilen gehört und zuweilen nicht. Auch mit Streifen von Stahl wurden Töne von 30 bis 32000 einfachen Schwingungen gehört. Allein da man dabei auch die Gränze der Hörbarkeit mit der Schwäche des entstehenden Tons verwechseln kann, so versuchte Savart eine andere Methode zur Hervorbringung von Tönen, nähmlich vermittelst gezähnter, mit Schnelligkeit umgedrehter Räder, deren Zähne gegen einen kleinen keilförmigen Körper oder gegen einen scharfen Luftstrom stiefsen, der aus einer feinen Röhre in einer mit der Ebene des Rades rechtwinkligen Richtung gegen sie gerichtet wurde. Da durch Vergröfserung des Durchmessers des Rades, bei gleichbleibendem Abstand zwischen den Zähnen in der Peripherie, die Anzahl der tongebenden Stöfse, die in einer gegebenen Zeit entstanden, nach Belieben vermehrt werden konnte, so wurde es möglich, den Ton zu hören, der von 24000 Stöfsen in der Secunde entstand, und der folglich 48000 einfachen Schwingungen entsprach. Bei 15000 Stöfsen fing der Ton an, an Stärke abzunehmen, allein es war dann nicht möglich, genau zu bestimmen, bei welcher Anzahl seine Hörbarkeit aufhörte. Savart schlägt vor, bei Maschinerien, wo die Schnelligkeit der Bewegung von Rädern genau gemessen werden mufs, dieses Prinzip anzuwenden, welches durch die

Höhe des Tons die Geschwindigkeit der Bewegung der Räder mit grofser Genauigkeit angiebt.

Klangfiguren.

Strehlke *) hat seine Versuche über die Klangfiguren (Jahresbericht 1827) fortgesetzt, und hat zu zeigen gesucht, dafs die ihm von Chladni gemachten Einwürfe nicht das beweisen, was dieser zu beweisen suchte; die nun erhaltenen Resultate seiner Versuche stimmen sehr nahe mit mathematischen Berechnungen überein, die er auch anführt, aber deren Erörterung aufser den Gränzen dieses Berichts liegt, weshalb ich auf seine eigene Arbeit verweise. Eine von Strehlke**) beobachtete neue, recht interessante Erscheinung, die durch das Zittern einer tönenden Scheibe hervorgebracht werden kann, ist folgende: Wird eine Messingscheibe, auf der man eine dünne Lage von Wasser ausgebreitet hat, im directen Sonnenschein in tönende Schwingung gebracht, so erblickt man, indem man eine dazu günstige Stellung zwischen der Sonne und der Scheibe beobachtet, dicht darüber zwei doppelte Regenbogen. Von der Scheibe werden eine Menge kleiner Tröpfchen in die Höhe geworfen, um so feiner je höher der Ton ist, und indem man sich den Tröpfchen mehr nähert, sieht jedes Auge seinen eigenen doppelten Regenbogen.

Licht. Polarisation.

Brewster hat mehrere sehr interessante Abhandlungen über die Polarisation des Lichts mitgetheilt. In einem gedrängten Berichte von den, über diesen Gegenstand erscheinenden Arbeiten Rechenschaft zu geben, ist eine schwere Aufgabe. Diesem Gegenstande können nur diejenigen folgen, die sich dem höheren Studium der Physik vollkommen wid-

---

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 198.

**) A. a. O. pag. 475.

men, und für diese werden Auszüge niemals befriedigend sein; für andere dagegen werden Auszüge niemals populär genug, um ihnen dadurch einen Begriff von den in dem Gegenstande gemachten Fortschritten zu geben. Brewster's Abhandlungen betreffen folgende Punkte: 1) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Reflection* *). Er sucht darin zu zeigen, dafs das Polarisations-Phänomen durch Brechung gegen eine Fläche, welches alle Anderen für eine Theilung des gebrochenen Lichtes in eine gewöhnliche und eine aufserordentliche oder polarisirte Portion von Strahlen halten, nichts anders als eine, wenn ich so sagen darf, unvollständig bewirkte Polarisation ist, welche durch wiederholte polarisirende Brechungen zuletzt so vollständig polarisirt wird, dafs kein gewöhnliches oder unpolarisirtes Licht übrig bleibt. 2) *Ueber die Gesetze für die partielle Polarisation des Lichts durch Refraction* **), enthält eine ähnliche Darstellung über Polarisation beim Durchgang durch Media, diaphana. 3) *Ueber die Hervorbringung regelmäfsiger doppelter Refraction in den kleinsten Theilchen der Körper durch blofsen Druck, nebst Beobachtungen über die Ursache der doppelt refringirenden Structur der Körper* ***). Brewster hatte gleiche Theile Harz und weifses Wachs zusammengeschmolzen und, während die Masse noch flüssig war, eine dünne Schicht davon zwischen zwei ebene Glasscheiben geprefst. Sie war durchsichtig in Refraction, aber weifs und undurchsichtig in Reflection, und hatte in Refraction polarisirende Ach-

---

*) Edinburgh Journal of Science N. S. III. 160.

**) A. a. O. pag. 218.

***) A. a. O. pag. 328.

sen in allen Richtungen. Als er einen Tropfen auf eine ebene Glasscheibe fallen liefs, und auf denselben, nachdem er fast erstarrt, aber noch etwas weich war, eine kleine runde Glasscheibe legte und ihn rechtwinklig auf seine Basis zu einer dünnen Schicht zwischen beiden Gläsern zusammendrückte, so war diese ebenfalls in Refraction durchsichtig und hatte regelmäfsige polarisirende Achsen, die mit der Richtung der zusammendrückenden Kraft auf allen Punkten ihrer Oberfläche, aber in keinen anderen Richtungen, parallel waren. Aus dieser Thatsache leitet Brewster eine Erklärung der doppelten Strahlenbrechung krystallisirter Körper ab, indem er annimmt, dafs die Kraft, welche die Molecule zu den regelmäfsigen Formen der Krystalle vereinigt, in einer Richtung einen gröfseren Druck ausübe, als in einer anderen, welcher Druck aufhöre, wenn der Krystall geschmolzen oder sonst flüssig gemacht werde, wodurch auch die doppelte Strahlenbrechung aufhöre und durch Erstarrung nicht wiederkomme, wenn er dabei nicht wieder Krystallform annehmen kann; z. B. geschmolzener und wieder erstarrter Quarz bringt nicht die doppelte Strahlenbrechung hervor, welche Quarzkrystalle zeigen, zum Beweis, dafs das Phänomen keine Eigenthümlichkeit der Molecule ist. Hieraus entnimmt er ferner eine Erklärung der Eigenschaft gewisser Krystallformen, eine, oder zwei, oder drei Polarisationsachsen zu haben, und sucht endlich, durch Anwendung derselben Grunderklärung, das von Mitscherlich entdeckte Phänomen begreiflich zu machen, dafs sich die Winkel der polarisirenden Achsen, so wie die körperlichen Winkel bei einem rhomboëdrischen Krystall, mit der Temperatur ändern. 4) *Ueber die Wirkung, wel-*

che von der Rückseite durchsichtiger Scheiben auf das Licht ausgeübt wird *).

Verhältnifs zwischen dem Brechungs- u. Polarisations-Winkel bei Körpern mit einfacher Strahlenbrechung.

Es ist bekannt, dafs Malus, der Entdecker der Lichtpolarisations-Phänomene, kein Verhältnifs zwischen dem Brechungs- und Polarisationswinkel bei mehreren durchsichtigen Körpern, mit denen er darüber Versuche anstellte, auffinden konnte, und dafs Brewster später dafür ein sehr einfaches Gesetz nachwies, dafs nähmlich der Index der Brechung gleich ist mit der Tangente des Polarisationswinkels, d. h. dafs bei der vollkommensten Polarisation durch Reflection von der Oberfläche eines durchsichtigen Körpers der reflectirte Strahl mit dem gebrochenen einen rechten Winkel bildet. A. Seebeck (ein Sohn des berühmten Entdeckers der thermomagnetischen Erscheinungen) hat durch eine Reihe genauer Versuche die Richtigkeit dieses Gesetzes geprüft, und dasselbe mit der Erfahrung vollkommen übereinstimmend gefunden **). — Zu seinen Versuchen nahm er Körper mit einfacher Strahlenbrechung, nähmlich mehrere Glassorten, Flufsspath, Opal, Pyrop und gelbe Blende, und es ergab sich dabei, dafs die Abweichungen, welche zwischen den Resultaten der Versuche und der Berechnung statt fanden, nur mit sehr kleinen Gröfsen um das Resultat der letzteren schwankten.

Ungleiche Refrangibilität der Lichtstrahlen.

Challis ***) hat eine theoretische Erklärung der ungleichen Refrangibilität der Lichtstrahlen versucht, mit Zugrundlegung der Hypothese, dafs das Licht in Undulationen bestehe. Ich mufs natürlicherweise ganz auf seine Abhandlung verweisen.

---

*) Poggendorff's Annal. XIX. 518.

**) A. a. O. XX. 27.

***) Philosophical-Mag. and Annals of Philosophy, VIII. 169.

Zurückwerfung des Lichts von ebenen Metallspiegeln.

Ueber die Bestimmung der Quantität von Licht, welches von ebenen Metallspiegeln zurückgeworfen wird, hat Potter mehrere Versuche angestellt *). Die Veranlassung dazu war die von ihm gemachte Beobachtung, dafs die Quantität von reflectirtem Licht in dem Maafse geringer wurde, als das Licht in einer schieferen Richtung auf den Spiegel auffiel, was ganz das Gegentheil von dem ist, was Newton gefunden hatte. Zu diesem Endzweck construirte er sich ein Photometer, welches er auch beschreibt, und vermittelst dessen er seine Vermuthung bestätigt fand; war z. B. der Einfallswinkel 20°, so verhielt sich das zurückgeworfene Licht zur ganzen Lichtmasse = 69,45 : 100; bei einem Winkel von 40° = 66,79 : 100, und bei einem v. 60° = 64,91 : 100. Auch glaubt er durch seine Versuche erwiesen zu haben, dafs sich das Reflectionsvermögen polirter Metalle nicht wie ihre Dichtigkeit verhalte; sondern bei senkrechtem Auffallen des Lichtes will er es fast ganz im Verhältnifs zur specifischen Wärme der Metalle gefunden haben.

Eigenschaften des Licht-Eindrucks auf das Sehorgan.

In einer ganz interessanten Abhandlung hat Plateau die Dauer und Stärke des Eindrucks, den ungleich gefärbtes Licht auf das Sehorgan ausübt, untersucht **). Er fand, dafs der stärkste und längste Eindruck in folgendem Verhältnifs statt findet: weifs, gelb, roth und blau. Jedoch ist der Unterschied nicht grofs; von Weifs und Gelb dauerte der Eindruck 0,35 einer Secunde, von Roth 0,34, und von Blau 0,32. Dagegen fand er, dafs sich der Eindruck der beiden letzteren Farben in jedem Zeitmoment weniger veränderte, als der von den beiden

*) Edinb. Journal of Science N. S. III. 278.

**) Poggendorff's Annal. XX. 304. 543.

ersteren. Die Versuche, wodurch er diese Verhältnisse bestimmte, sind einfach und sinnreich, und zeigen eine Menge interessanter Erscheinungen in Betreff der Wirkung, die von Gemischen schnell wechselnder Farben, und von ungleich gefärbten und gestalteten, mit einer gewissen Geschwindigkeit sich kreisförmig bewegender Flächen, auf das Sehorgan hervorgebracht worden.

Vermögen der Lichtstrahlen, Electricität u. Magnetismus zu erregen.

Von Matteucci und Barlocci*) sind Versuche angegeben worden, die beweisen sollen, dafs die Sonnenstrahlen das Vermögen besitzen, in den Körpern, auf die sie fallen, electrischen und magnetischen Zustand hervorzubringen. Bei keinen Untersuchungen wird man leichter in Irrthümer geführt, als bei diesen, wie auch aus den im vorhergehenden Jahresb., p. 39., angeführten vermeintlichen photomagnetischen Erscheinungen, die eine Zeit lang die Physiker Europa's beschäftigten, zu ersehen ist. Nach Matteucci's Angabe divergiren die Goldblätter eines dem Sonnenschein ausgesetzten Electrometers, und gibt eine von dem Sonnenlichte bestrahlte Glasscheibe nach einer Weile deutliche Zeichen von Electricität. Nach Barlocci zieht ein Magnet, der vorher höchstens nur 22 Unzen trug, wenn er 3 Stunden lang dem unmittelbaren Einflusse des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, 24 Unzen, und nach 21stündigem Aussetzen 44 Unzen. Um den electrischen Einflufs des Lichts zu beweisen, armirte Barlocci einen Frosch mit Kupferdräthen, die an beiden Enden zu einer dünnen Scheibe ausgeplattet waren; diese wurden geschwärzt, und auf die eine liefs er den violetten Strahl des prismatischen Farbenbildes, und auf die andere den rothen fallen. Als nun da-

*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 67. u. 69.

bei diese Dräthe in leitende Berührung mit einander gesetzt wurden, geriethen die Muskeln des Frosches in Zuckung.

Phosphorescenz, durch electr. Schläge bewirkt.

Wie bekannt, zeigte v. Grotthufs schon vor 16 Jahren in Schweigger's Journal für Chemie und Physik XIV. p. 177., dafs die Eigenschaft des Chlorophans (Flufsspaths von Nertschinsk), bei gelindem Erhitzen leuchtend zu werden, wenn er sie durch stärkeres Erhitzen verloren hat, wieder hervorgerufen werde, wenn man dicht über seine Oberfläche mehrere starke Funken von electrischen Schlägen hinwegleitet, und dafs das Licht des electrischen Schlages im Allgemeinen die Eigenschaft habe, diejenigen Körper, die dessen fähig sind, phosphorescirend zu machen. Es ist mir nicht bekannt, dafs diese Angaben später einer Prüfung unterworfen worden wären, allein sie haben nun durch Pearsall *) eine Bestätigung erhalten, welcher, dem Anschein nach unbekannt mit dem, was schon vorher über diesen Gegenstand gethan war, dieselben Versuche, wie Grotthufs, und mit denselben Resultaten angestellt hat. Er nahm zu diesen Versuchen Chlorophane, die ihre phosphorescirende Eigenschaft verloren hatten, mehrere Kalkspatharten und Diamanten. Mit dem Flufsspath glückte der Versuch immer, mit dem Kalkspath weniger gut, und mit den Diamanten variirte das Resultat auf die Weise, dafs manche von 12 bis 15 electrischen Schlägen phosphorescirend wurden, andere nicht.

Wärme. Polarisation der Wärmestrahlen.

Bérard und einige andere Naturforscher haben gefunden, dafs Wärmestrahlen von nicht leuchtenden Körpern, dieselbe Art doppelter Refraction

*) The Journal of the Royal Institution of great Brit. I. 77.

und Reflection, d. h. Polarisation, erleiden, wie leuchtende Strahlen; und es wäre in der That sonderbar, wenn sie nicht mit jeder Art Radiation übereinkäme. Baden Powell *) erhielt bei Wiederholung von Bérard's Versuchen keine Resultate, die eine Polarisation zu erkennen gegeben hätten, wie es ihm auch aus seinen eigenen Ideen über den Unterschied zwischen leuchtenden und wärmenden Strahlen, als dem Resultate seiner früher angestellten und bekannt gemachten Versuche, folgen zu müssen schien.

Specifische Wärme fester Körper.

W. Weber **) hat einige höchst interessante Forschungen zur Bestimmung der specifischen Wärme geschmeidiger Metalle angestellt. Diesen Forschungen liegt folgender Umstand zu Grund: Man spannt eine Saite von Metalldrath mittelst eines Gewichts auf, doch so, daſs dadurch nicht die Elasticitätsgränze des Drathes überschritten, d. h. keine bleibende Verlängerung desselben bewirkt wird, und hat eine Anstalt, vermittelst deren man den gespannten Drath, unbeschadet seiner Form, auf einer gewissen Länge so einklemmt, daſs wenn das Gewicht weggenommen wird, er doch in dieser ganzen Länge gespannt bleibt. Genau in der Mitte dieses Stücks hat man ebenfalls eine Vorrichtung zum Fixiren der Saite, so daſs, wenn die erste Einklemmung geöffnet, und also die eine Hälfte der Saite frei wird, sich die andere Hälfte doch unverändert gespannt erhält. Wird nun die Spannung in der freien Hälfte bis zu einem gewissen Grad vermehrt, und dann mittelst Einklemmens fixirt, so erhält man die beiden Hälften der Saite ungleich gespannt. Wird alsdann die Span-

*) Edinb. Journal of Sc. N. S. III. 279.

**) Poggendorff's Annal. XX. 177.

nung in der Mitte nachgelassen, so verkürzt sich die eine Hälfte, und verlängert sich die andere; die erstere, die an Volumen zunimmt, indem sich ihr Durchmesser vergröfsert, kühlt sich ab, und die zweite, die sich verlängert und ein geringeres Volumen bekommt, erwärmt sich, und hierbei findet nun etwas ganz Analoges wie bei den Gasen statt, wenn man zwischen zwei gleichen Behältern, in denen Gas von verschiedenem Druck enthalten ist, eine mit einem Hahn versehene Communicationsröhre hat, und diesen Hahn öffnet, so dafs sich die Gase mit einander in's Gleichgewicht setzen können, wobei denn bekanntlich die Temperatur in dem einen Behälter um eben so viel steigt, als sie in dem anderen fällt. Um ein Maafs für die Wärme-Entwickelung zu haben, wurde sowohl die ganze Saite, als auch jede Hälfte für sich in ihrem ungleichen Spannungs-Zustand, gleichzeitig mit einer Stimmgabel in tönende Vibration gesetzt. Die dabei in einer gegebenen Zeit entstehenden Schwingungen wurden daraus berechnet, dafs die Schallwellen der Saite, mit denen der Stimmgabel nicht gleiche Breite hatten (vergl. Jahresb. 1831, p. 1.), da die ungleichen Anzahlen ein Maafs für die Spannung gaben, woraus die Temperatur-Veränderung berechnet werden konnte. In Betreff der Einzelnheiten, die aufser den Gränzen dieses Berichtes liegen, mufs ich auf die Abhandlung verweisen. Die Versuche wurden mit Dräthen der 4 Metalle: Eisen, Kupfer, Silber und Platin, angestellt, und die Berechnungen gaben für die specif. Wärme dieser Metalle *bei constantem Volumen* folgende Zahlen, berechnet nach den dabei stehenden Zahlen für specifische Wärme bei constantem Druck, abgeleitet aus Dulong's und Petit's bekannter Arbeit.

	Const. Druck.	Const. Volum.
Eisen	0,1100	0,1026
Kupfer	0,0949	0,0878
Silber	0,0557	0,0525
Platin	0,0314	0,0259

Wärmeleitungs-Vermögen des Platins.

Im Jahresb. 1829, p. 39., wurden Resultate von Versuchen angeführt, die Despretz zur Bestimmung des Wärmeleitungs-Vermögens verschiedener Metalle angestellt hatte, worunter Platin als ein besserer Wärmeleiter als Kupfer und Silber aufgeführt ist, und wovon ich in einer Note zu zeigen suchte, dafs diese Angabe nur in einem Schreibfehler bei der Aufstellung ihren Grund haben könne. Fischer *) hat einige Versuche angeführt, die bestätigen, was schon vorher allgemein bekannt war, dafs unter den Metallen Platin zu den schlechteren Wärmeleitern gehört.

Leidenfrost'scher Versuch.

Derselbe **) gibt ferner an, bei dem bekannten Leidenfrost'schen Versuch (Jahresber. 1830, p. 45.) gefunden zu haben, dafs die Temperatur des auf einem heifsen Metall rotirenden Wassertropfens nicht höher als + 70° sei. Wie er es gefunden habe, ist nicht angegeben, was hier doch von wesentlicher Wichtigkeit gewesen wäre. Da er fand, dafs Alkohol und Aether dieselbe Rotations-Erscheinung zeigen, und dabei den bekannten Geruch von Alkohol- oder Aether-Dämpfen geben, wenn sie in Berührung mit erhitztem Platin zersetzt werden, so schliefst er daraus, dafs diese Flüssigkeiten nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werden, gleich als wenn in den gewöhnlichen Glühlampen mit Platindrath und Alkohol, letzterer nicht erst unzersetzt verflüchtigt,

*) Poggendorff's Annal. XIX. 507.

**) A. a. O. pag. 514.

und sein Gas dann in Berührung mit dem Platin zersetzt würde. Wiewohl es ganz klar ist, dafs dasselbe geschehen müsse, wenn ein Alkoholtropfen in einem stark erhitzten Platinlöffel rotirt, so nimmt doch Fischer nicht an, dafs es so geschehe, und beweist durch diese Annahme, dafs auch der Wassertropfen nicht verflüchtigt, sondern zersetzt werde. Man versteht nicht, wie physikalische Angaben der Art in ein gutes wissenschaftliches Journal gelangen können.

Versuche über Wärmeleitung im verschlossenen Raum.

Lechevallier *) führt mehrere Versuche an, durch welche er beweisen will, dafs kochendes Wasser, wenn es in ein weifsglühendes Gefäfs gegossen wird, welches man fortdauernd in dieser Temperatur erhält, von 100° bis zu ungefähr +95° abgekühlt werde. Die Versuche, wodurch er diesen Unterschied in der Gradzahl bestimmt, scheinen keine Berücksichtigung zu verdienen; jedoch ist einer darunter von so unerwarteter und erstaunlicher Art, dafs ich ihn hier erwähnen mufs. Ein sechs Zoll langer Kupfercylinder, an dem einen Ende verschlossen, und von einem Zoll Durchmesser, hatte 8 Linien Durchmesser im Lichten, und also 2 Linien dicke Wände. Er wurde mit Wasser gefüllt und mit einem passenden, trockenen Propfen von Holz verschlossen, der noch, um besser zu schliefsen, 24 Stunden lang in Berührung mit dem Wasser quellen gelassen wurde, nachdem er vorher mit einer eisernen Klammer unbeweglich befestigt worden war. Der Cylinder wurde darauf in einer Schmiedeesse bis zum Glühen erhitzt, alsdann der Pfropfen herausgenommen und, da keine Wasserdämpfe herausdrangen, wurde der Cylinder mit einer Zange gefafst und

*) Journal de Pharmacie, Nov. 1830. p. 666.

umgewandt, wobei ein Theil vom Wasser ausflofs. Allein, wie Lechevallier hinzufügt, mufs diefs rasch geschehen, denn wenn der Cylinder etwas erkaltet, so geht das Wasser mit einem Knall, wie ein Pistolenschufs, weg, und der Cylinder wird, wenn er lose liegt, mit Heftigkeit zurückgeschleudert. Diesen Versuch hat er öfters mit gleichem Erfolg wiederholt, nur mit der Verschiedenheit, dafs es nicht immer glückte, den Pfropfen absolut dicht schliefsend zu machen, und daher das Austreiben von ein wenig Wasser beim Erhitzen nicht stets zu verhüten war. Das Resultat dieses Versuchs wird so erklärt, dafs unter diesen Umständen das Wasser nicht bis zum Kochen erhitzt werde, sondern dafs nur die Temperatur der metallischen Umgebung glühend sei, woraus Lechevallier schliefst, dafs das Gesetz, nach welchem in einem verschlossenen Raum die Temperatur sich stets in's Gleichgewicht zu setzen sucht, unrichtig sein müsse. — Der Bericht über diese Versuche wurde in der französischen Akademie der Wissenschaften, in der Sitzung vom 30. Aug. 1830, vorgetragen, und da die Akademie in solchen Fällen das Vorgetragene gewöhnlich einer Prüfung unterwerfen läfst, so wird es interessant sein, das Urtheil zu erfahren, welches über eine Angabe von so wenig wahrscheinlicher Natur gefällt worden ist. Indessen wäre hier an die ähnlichen merkwürdigen Versuche von Perkins zu erinnern, deren im Jahresbericht 1829, p. 60., Erwähnung geschehen, und die noch durch keine Wiederholung bestätigt worden sind.

Kälte-Erzeugung.

Dove *) hat gezeigt, dafs bei dem Versuche zur Hervorbringung hoher Kältegrade durch Verdun-

*) Poggendorff's Annal. XIX. 356.

stung von Aether unter der Glocke der Luftpumpe die Temperatur bedeutend tiefer sinkt, wenn man zugleich Schwefelsäure anwendet, welche die Aetherdämpfe, gleich den Wasserdämpfen, condensirt. Bei einer Temperatur von +19° im Zimmer, senkte er auf diese Weise die Temperatur eines in dem Vacuum befindlichen Thermometers unter —62°.

Aus einigen Versuchen über die Verhältnisse, in denen Salmiak und Kochsalz, jedes für sich mit Wasser gemischt, die niedrigste Temperatur hervorbringen, hat Osann *) auf ein allgemeines Gesetz geschlossen, welches ausdrücke, daſs das rechte Verhältniſs umgekehrt wie ihre Atomgewichte sei. Wenn z. B. 1 Atom Salmiak 657,1, und 1 Atom Wasser 112,4 wiegt, so ist das richtige Verhältniſs zu einer Kältemischung 11,24 Salmiak und 65,71 Wasser; allein um allgemeine Gesetze festzustellen, möchte wohl eine gröſsere Anzahl von Versuchen erforderlich sein, als die zwei, die Osann anführt.

Electricität. Discussionen über die erste Ursache der hydroelectrischen Erscheinungen.

Die Untersuchungen über die Ursache der Electricitäts-Erregung in dem hydroelectrischen Paare haben mehrere Physiker beschäftigt. In den vorhergehenden Jahresberichten erwähnte ich der von Aug. de la Rive und von Pfaff hierüber angestellten Versuche; erstere beabsichtigten zu zeigen, daſs die Electricität nicht, wie Volta bewies, eine Folge des Contacts ungleichartiger Körper, sondern eine Folge der chemischen Wirkung sei, die zwischen ihnen entweder in Flüssigkeiten oder auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit entstehen könne; Pfaff's Versuche sollten zeigen, daſs der Contact electrische Vertheilung bewirke, wenn Feuchtigkeit, Sauerstoffgas und andere, für die chemische Wirkung nothwendige Umstände

*) Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie. I. 101.

stände ausgeschlossen blieben. Gegen Pfaff äufsert De la Rive *): »Durch Anwendung von Condensatoren in ungleichen Medien bin ich zu Resultaten gelangt, die mit denen von Pfaff widerstreitend sind; denn ich habe ausgemittelt, dafs die geringste Spur von Feuchtigkeit, die in der Luft oder dem Gas, worin der Versuch geschieht, zurückbleibt, hinreichend ist, um auf der Oberfläche des Zinks im Condensator chemische Wirkungen, und folglich electrische Erscheinungen hervorzubringen, die, was auch Pfaff sagen mag, hinsichtlich ihrer Natur mit dem übereinstimmen, was nach der Theorie, nach der die chemischen Wirkungen die Ursache der Electricität sind, statt finden mufs.« Bei einem Gegenstand von so hohem Interesse, wie dieser, durften jedoch Angaben in so allgemeinen Ausdrücken, wie es hier geschah, nicht für Widerlegungen genau angegebener Versuche gerechnet werden; darum hat auch De la Rive einen Versuch hinzugefügt, der, seiner Meinung nach, unmöglich nach der Contacts-Theorie erklärbar ist. Es ist folgender: Auf die beiden Enden eines $4\frac{1}{2}$ Zoll langen und $\frac{3}{4}$ Zoll dicken hölzernen Cylinders befestigte er, nachdem dieselben schwach befeuchtet waren, das eine aber mehr als das andere, zwei Zinkstücke, die mit einem aufgelötheten Knopf von Messing versehen waren. Indem er den einen Messingknopf hielt, und mit dem anderen einen Condensator berührte, so zeigte dieser electrische Vertheilung, die eine überwiegende Oxydation des Zinks auf der feuchteren Seite andeutete. Diesen Versuch hält De la Rive nach der Contacts-Theorie für unerklärbar. Mir scheint er zu denen zu gehören, die weder für noch gegen die

*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 440.

eine oder andere Theorie etwas beweisen; denn es ist bekannt, dafs ein feuchter Zwischenleiter die Vertheilung der Contacts-Electricität steigert, so dafs sie bemerkbar wird, wenn sie ohne denselben sich zu offenbaren nicht hinreichte, und dafs kleine, oft unbekannte Umstände ungleiche Stücke desselben Metalls gegen einander zu Electromotoren machen.

Marianini *) hat gegen De la Rive's Ansichten Versuche hervorgehoben, die von entscheidender Beschaffenheit zu sein scheinen. Er entnahm seine Einwürfe aus dem sowohl von ihm als von De la Rive bemerkten Umstand (Jahresb. 1829, p. 15., und 1830, p. 31.), dafs nähmlich ein Metall, wenn es dergestalt eine electrische Säule entladet, dafs es allein zwei getrennte Schichten von feuchtem Zwischenleiter verbindet, selbst polarisch wird, und diese Polarität nachher noch eine Zeit lang behält, so dafs ein Draht an dem einen Ende positiv, und an dem anderen negativ electrisch wird; und er hat gezeigt, dafs auch die Polarität, welche durch den Contact mit Flüssigkeiten unter besonderen Zustellungen mit einem einzigen Paar zuweilen hervorgebracht werden, eine solche Polarität gibt. In Betreff des Einzelnen seiner Versuche verweise ich auf die Abhandlung. Marianini fand, dafs Drähte von Silber, und selbst von Gold und Platin, die 24 bis 48 Stunden lang, unter den oben genannten Umständen, einigermaafsen kräftige, electrische Säulen entluden, an dem einen Ende von so starker, wiewohl vorübergehender, positiver Polarität erhalten werden konnten, dafs das edle Metall während dieses Zustandes gegen Zink positiv wurde, während das letztere negative Electricität annahm, was von dem elec-

*) Annales de Chimie et de Ph. XLV. 28 u. 113.

tromagnetischen Multiplicator auf das Deutlichste nachgewiesen wurde. Andere, weniger negative Metalle zeigen dieses Verhalten noch leichter und oft schon nach einstündiger, fortdauernder Entladung einer electrischen Säule *). — Wenn dieses Verhalten von Marianini richtig beobachtet und beurtheilt worden ist, so ist der Streit beendigt; allein dasselbe kann auch von Fechner's schönem Versuch, der im letzten Jahresb., p. 22., angeführt wurde, gesagt werden. Im Uebrigen hat Marianini die von De la Rive aufgeführten Beweise gegen die electrochemische Theorie Punkt für Punkt zu widerlegen gesucht. Ich führe hier Nichts davon an, weil, wenn ein einziger Beweis bindend ist, alle anderen überflüssig sind. Marianini nennt De la Rive's Ansichten beständig *die electrochemische Theorie*, und scheint also gar nicht zu wissen, was darunter in der Chemie verstanden wird; und am Schlusse seiner Abhandlung wirft er einige Fragen über die Ursachen der Electricitäts-Erregung auf, die noch ferner zeigen, daſs ihm die neuere electrochemische Theorie unbekannt ist.

Ein anderer Versuch, Volta's Theorie zu bestreiten, ist von Ritchie **) gemacht worden. Die

---

*) Im Ganzen ist dieser Beweis gegen De la Rive's Ansichten von der Ursache der electrischen Erscheinungen von ganz gleicher Art, wie der von Ritter's Ladungssäule entnommene, welche letztere, aus Kupferscheiben und aus in Kochsalzlösung getauchten Lappen construirt, chemisch und electrisch unwirksam ist, aber wirksam wird, nachdem sich eine electr. Säule eine Zeit lang durch sie entladen hat, worauf, wie Marianini zeigte, der angewandte feuchte Leiter mit einem neuen vertauscht werden kann, und die Scheiben dennoch electrische und chemische Wirkungen hervorbringen.

**) Edinb. Journal of Science N. S. II. 150.

von ihm angeführten Versuche sind jedoch nicht neu und schon früher in derselben Absicht angewandt und erklärt worden, und einige sind von der Art, dafs die Theorie, die er vertheidigen zu müssen glaubte, nähmlich De la Rive's Ansichten, eine bedeutende Veränderung erfordern würde, um damit übereinstimmend zu werden; allein worin diese Veränderung bestehen soll, hat er nicht angeben wollen, indem er äufsert, es sei seine Meinung gewesen, lieber das Alte wegzureifsen und nur Materialien für das Neue zu sammeln.

Fechner *) hat, mit Anwendung des im letzten Jahresb., p. 36., erwähnten Multiplicators, zu erweisen gesucht: 1) dafs die Summe der electromotorischen Kräfte von Zink-Zinn und Zinn-Kupfer gleich ist der von Zink-Kupfer; und 2) dafs die electromotorische Kraft unabhängig ist *a*) in einem gewissen Grad von der Beschaffenheit und den Dimensionen des feuchten Zwischenleiters, und *b*) von der Gröfse der electricitäterregenden Fläche. In Betreff der Untersuchung selbst, welche zu diesem Resultat führte, mufs ich auf seine Abhandlung verweisen.

Electrische Polarität zwischen homogenen Metallen.

Oersted's bekannte Entdeckung, dafs electrische Polarität erregt werden kann zwischen Stücken desselben Metalls, wenn man sie entweder gleichzeitig, bei ungleich grofser Oberfläche, in Flüssigkeit eintaucht, oder wenn man bei gleich grofser Oberfläche, das eine eher als das andere eintaucht, ist von Wetzlar einer Prüfung unterworfen worden, in der Absicht alle hierüber von Oersted, Davy, mir u. a. gegebenen Erklärungen zu beleuchten **). Aus seinen Versuchen zieht er den Schlufs, dafs zwei

*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. III. 17.

**) A. a. O. I. 302.

homogene Metallstücke eigentlich nicht dadurch electrische Polarität hervorbringen, dafs ungleich grofse Oberflächen gleichzeitig in eine Flüssigkeit eingetaucht werden, indem dabei die durch den Multiplicator sich verrathende Polarität nach wenigen Augenblicken verschwinde und stets äufserst schwach und eher für eine Folge des Umstandes zu halten sei, dafs man die gröfsere Oberfläche als länger eingetaucht betrachten könne; — eine Erklärung, die mir indessen nicht Wetzlar's Meinung hinreichend zu rechtfertigen scheint, hiermit das von Oersted angegebene Factum, dafs das Eintauchen ungleich grofser Oberflächen Polarität hervorbringe, wie schwach und wie bald vorübergehend sie auch sei, widerlegt zu haben. Dagegen in Betreff der durch ungleichzeitiges Eintauchen entstandenen Polarität, so findet er diefs begründet; allein gegen alle bis jetzt gemachten Versuche der Erklärung führt er Widerlegungen an, deren volle Beweiskraft erst dann recht deutlich einzusehen wäre, wenn die richtige Erklärung käme; und er fügt hinzu, dafs Resultate seiner eigenen Versuche, die in einer Fortsetzung seiner Arbeit mitgetheilt werden sollen, darthun werden, wie unmöglich es sei, nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Electricitätslehre genügende Rechenschaft von der Ursache dieser Erscheinungen zu geben. Diese Fortsetzung ist noch nicht mitgetheilt.

Ohm hat seine Speculationen über die mathematische Theorie der Contacts-Electricität und der damit hervorgebrachten Erscheinungen fortgesetzt *).

Unipolare Leiter.

In einer sehr weitläufigen Abhandlung **) hat derselbe darzuthun gesucht, dafs das bisher so schwer

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. I. 393.

**) A. a. O. II. 385., III. 82.

zu erklärende Phänomen der unipolaren Leiter auf einer Zersetzung beruhe, wodurch auf dem einen Pole unleitende Verbindungen gebildet werden. Das Phänomen, so wie es von Erman, dem Entdecker desselben, beschrieben wurde, ist folgendes: Wenn man die unteren ungleichnamigen Pole zweier gleich grofser und isolirter Säulen mit einem Metalldrath mit einander verbindet, indem man von jedem der freistehenden oberen einen Metalldrath ableitet, und diese Dräthe nicht in unmittelbare Berührung mit einander setzt, sondern in einem kleinen Abstand von einander in Natronseife, die durch langes Austrocknen in der Wärme von allem Wasser befreit ist, oder in die Flamme von brennendem Phosphor einführt, so entladen sich die Säulen durch diese Körper; berührt man aber alsdann mit einem dritten Metalldrath, der mit der Erde in leitender Berührung steht, die Seife oder die Flamme, so hört die Entladung auf, und im ersteren Falle, d. h. aus der Seife, wird die Electricität des positiven Poles, und im zweiten Falle die des negativen Poles nach der Erde abgeleitet, während die des entsprechenden wie in einer Säule gesteigert wird, deren einer Pol mit der Erde verbunden, und der andere gut isolirt ist. Ohm erklärt diefs folgendermaafsen: Durch die electrische Entladung wird die Seife zersetzt, zu dem einen Pol geht Natronhydrat, und zu dem andern die fetten Säuren. Ersteres ist ein Leiter der Electricität, die letzteren Nichtleiter; daher wird der Drath vom negativen Pol von einem Nichtleiter umgeben, während der vom positiven Pol mit der Seife in leitender Berührung steht. Ableitung der Electricität von der Seife kann daher den letzteren Pol entladen, nicht aber den ersteren, dessen electrische Tension gesteigert wird. Ohm versuchte,

auf gleiche Weise concentrirte Schwefelsäure anzuwenden, und fand, dafs sich unter gleichen Umständen der Drath des positiven Pols mit einem unleitenden Ueberzug bedeckte, wodurch bei Ableitung der Electricität von der Säure die electrische Tension des + Pols gesteigert wurde. Diese Erklärung ist sehr einfach, allein durchaus nicht zureichend. Ich brauche nur an Erman's schönen Versuch zu erinnern, bei welchem der von Davy's Glühlampe aufsteigende Dampf den Pol einer trocknen electrischen Säule entlud, aber den entsprechenden isolirte. Eine Theorie, die nicht alle Erscheinungen von Unipolarität erklärt, kann nicht die richtige sein.

Electrisch-chemische Wirkungen.

Becquerel *) hat seine in den früheren Jahresberichten angeführten Versuche über Hervorbringung chemischer Verbindungen durch äufserst schwache, aber lang dauernde electrische Entladung, wie sie in einem einzigen hydroelectrischen Paar erhalten werden kann, fortgesetzt. Er hat zu diesem Endzweck einen neuen und bequemeren Apparat erfunden, der eine Menge Abänderungen in der Zustellung zuläfst. Die Resultate solcher Versuche fallen nun gänzlich in das Gebiet der eigentlichen Chemie. Die angeführten Versuche haben keine früher unbekannte Verbindungen hervorgebracht, mit Ausnahme eines Doppelcarbonats von Kupfer und Natron in blauen Krystallen. Unter den zur Zersetzung angewandten Flüssigkeiten verdient kohlenschwefliges Schwefelkalium genannt zu werden, aufgelöst theils in Wasser, theils in Alkohol, woraus Schwefel in länglichen Octaëdern angeschossen erhalten wurde.

Matteucci **) hat gefunden, dafs bei der Zer-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 131.

**) A. a. O. XLV. 322.

setzung von Kupfer- oder Silbersalzen durch die electrische Säule, am —Pol Wasserstoffgas entwikkelt und Metall reducirt werde, wenn die Intensität der Säule in einem gewissen Grade stärk ist, daſs nur Metall reducirt werde, wenn sie schwächer ist, und daſs, wenn sie noch schwächer ist, das Salz nur in Säure und Basis zerlegt werde. — Statt der evidenten Erklärung für diese Erscheinung, daſs nähmlich, wenn die zersetzende Kraft äuſserst schwach ist, nur diejenige Verbindung zersetzt wird, die von der schwächsten Verwandtschaft, nähmlich der der Säure zur Base, abhängt, daſs aber bei steigender Kraft auch die Basis, und bei noch mehr steigender auch das Lösungsmittel zersetzt wird, — zieht er daraus den Schluſs, daſs die Reduction des Metalles durch das Wasserstoffgas geschehe, weil, wenn die Zersetzungskraft zur Zersetzung des Wassers zu schwach sei, das Oxyd unzersetzt abgeschieden werde. Ich würde in diesem Bericht ein solches unbedeutendes Product nicht berührt haben, wenn es nicht die Redaction der Annales de Chimie et de Physique für der Mühe werth gehalten hätte, dasselbe aus dem Italienischen in ihr vortreffliches Journal zu übertragen.

Physiologische Phänomene der Electricität.

Nobili *) hat Untersuchungen angestellt über das Verhalten eines präparirten Frosches bei abnehmender Vitalität zur electrischen Entladung eines einfachen Paares. Von den hinteren Extremitäten des Thieres wurde die eine ganz, und die andere auf die Weise vom Körper getrennt, daſs sie nur durch den Schenkelnerven damit im Zusammenhang blieb, und ein so langes Stück vom Nerven bloſsgelegt, daſs die Versuche unmittelbar auf dem ent-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 60.

blöfsten Theil angestellt werden konnten. Als Electromoter wurde ein Bogen von Metalldrath angewendet, dessen einer Schenkel aus Kupfer, und der andere aus Platin bestand. Der Bogen wurde abwechselnd so applicirt, dafs die positive Electricität in der Richtung vom Rückenmark zum Bein, und in der umgekehrten Richtung ging; wir wollen die erstere directe, und die letztere umgekehrte Richtung nennen. Wenn der Frosch frisch präparirt war und noch so viel Leben behalten hatte, als nach einer solchen Tortur möglich war, entstanden Zukkungen in der freihängenden Extremität, sowohl beim Schliefsen als beim Oeffnen der Kette, beide bei directer und bei umgekehrter Richtung. Nachdem die Lebenskraft nach einiger Zeit gesunken war, stellte sich bei directer Richtung starke Contraction ein, wenn die Kette geschlossen, eine schwache, wenn sie geöffnet wurde, und in umgekehrter Richtung keine Zuckung beim Schliefsen, aber eine starke beim Oeffnen, und nachdem diefs eine Zeit lang gedauert hatte, entstanden nur beim Schliefsen der Kette in directer Richtung Zuckungen, nicht aber bei ihrem Oeffnen, und weder beim Schliefsen noch Oeffnen in umgekehrter Richtung. Diese Thatsachen haben weitläufige theoretische Betrachtungen über den physiologischen Verlauf veranlafst, in Betreff welcher ich aber auf Nobili's Abhandlung verweise.

Auch Marianini *) hat einige Erklärungen gegeben über die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführte sonderbare Thatsache, dafs die positive Electricität in directer Richtung Zuckungen, und in umgekehrter nur Schmerz hervorbringe. Nach ihm

*) A. a. O. XLIII. 320.

seien die Zuckungen im ersteren Falle idiopathisch, im letzteren sympathisch. Da diefs aufser dem Bereich meines Berichtes liegt, mufs ich auf die citirte Erklärung selbst verweisen.

Vergleichbare Galvanometer.

Nobili *) hat versucht, das schwierige, aber wichtige Problem zu lösen, electromagnetische Multiplicatoren zu construiren, deren Angaben mit einander so vergleichbar wären, dafs gleiche Abweichungen der Magnetnadel einem electrischen Strom von gleicher Stärke entsprächen. Es ist unmöglich, ohne Figur eine Vorstellung von diesem Vorschlag zu geben, dessen Zweckmäfsigkeit erst durch Versuche von mehreren Naturforschern entschieden werden könnte.

In ähnlicher Absicht schlägt Ritchie **) vor, eine doppelte invertirte Magnetnadel in einem electrischen Multiplicator auf einem feinen Glasfaden zu befestigen, dessen Drehung die electrische Kraft messen würde. Auf diese Weise fand er, dafs die Gröfse der Drehung in directem Verhältnifs steht mit der Gröfse der Fläche des eingetauchten Paares, und dafs sich die Quantität des electrischen Stroms umgekehrt verhält wie das Quadrat der Entfernung zwischen dem Kupfer und Zink in der electromotorischen Flüssigkeit u. s. w.

Ein thermomagnetischer Multiplicator, das empfindlichste aller Thermoscope.

Nobili ***) hat ein Instrument beschrieben, welches für die Physik von grofser Wichtigkeit zu werden scheint. Es ist ein thermomagnetischer Multiplicator, der durch die Magnetnadel Temperatur-Unterschiede angibt, die auf keine andere Weise entdeckbar sind. Das Instrument selbst besteht aus

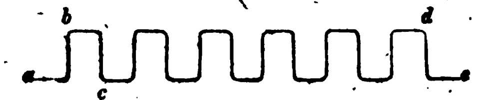
---

*) A. a. O. pag. 146.

**) Journal of the royal Institution I. 29.

***) Poggendorff's Annal. XX. 245.

sechs zusammengelötheten Wismuth- und Antimon-Paaren, von der Form, wie beistehende Linie zeigt:



Das erste Antimon-Stück ist *ab* und das erste Wismuth-Stück *bc*, und so abwechselnd bis zum Wismuth-Stück *de* am anderen Ende. Man denke sich nun, daſs diese Vorrichtung, statt in einer Ebene von einem Ende zum anderen zu gehen, zirkelförmig gemacht ist, so daſs *a* und *e* einander nahe zu liegen kommen, und daſs das Ganze in einer Büchse befestigt ist, worin es mit einem nichtleitenden Kitt umgossen wird, so daſs nur die in die Höhe stehende Bogenreihe *bd* etwas über dem Kitt erhöht bleibt. Zuvor aber werden die Enden *a* und *e* durch Löthung jedes an einen Kupferstreifen befestigt, die an der Seite der Büchse hervorstehen, und vermittelst deren die Leitung zu einem passenden Multiplicator gemacht werden kann. Diesen construirt man am besten aus starkem Kupferdrath in weniger Windungen als bei dem gewöhnlichen, aus bekannten Gründen, und versieht ihn mit empfindlichen invertirten Nadeln, wie zuerst von Nobili erfunden wurde. Wird der in der Büchse befindliche Apparat mit dem Multiplicator verbunden und die Temperatur der unbedeckten Bogenreihe nur um einen Grad verändert, so entsteht sogleich eine Abweichung der Magnetnadel; bei 2 Graden ist die Abweichung von 30 zu 40. Als empfindliches Thermoscop wird diese Vorrichtung von Nichts anderem übertroffen; setzt man sie z. B. unter die Glocke einer Luftpumpe, so bewirkt eine Luftverdünnung, welche die Nadel von Breguet's Thermometer um

10 bis 12 Grade verrückt, eine Abweichung der Nadel im Multiplicator von 150 Bogengraden. Da der Multiplicator auswendig stehen kann, so hat sie den Vortheil, daſs sie auch zur Bestimmung von Temperatur-Veränderungen in undurchsichtigen Gefäſsen anwendbar ist. Nach Nobili's Meinung könnte dieses Instrument versucht werden, zu bestimmen, ob beim Zusammendrücken von Wasser Wärme entsteht, zur Bestimmung der ungleichen wärmenden Kraft der verschieden gefärbten Strahlen, und zu Versuchen über strahlende Wärme, für welche sowohl Melloni als er selbst dieses Instrument noch anwendbarer gemacht hat, welche letztere Veränderung, nebst Versuchen über strahlende Wärme, die er in Gemeinschaft mit Melloni anzustellen beabsichtigt, Nobili künftig noch beschreiben wird. Als einen Anfang gibt er an, daſs man vermittelst dieses kleinen Apparats in dem Focus eines Brennspiegels deutliche Zeichen von Kältereaction erhalte, wenn man in einer Entfernung von 6 Fuſs vom Spiegel ein Stück nasses Leinen aufhängt, welches durch die Verdunstung nur um 1 Grad kälter ist als die umgebende Luft.

Electricitäts-Erregung durch Wärme.

Muncke *) hat einige Versuche angeführt, die beweisen sollen, daſs durch Temperaturwechsel Electricität erregt werden könne; sie sind analog denen von Fresnel, im Jahresbericht 1827, angeführten, daſs nähmlich durch Erwärmung eine Repulsion bewirkt werde zwischen einer erwärmten Glasfläche und daran hängenden leichten Körpern. Ich verweise hierüber auf Muncke's Abhandlung. Meine individuelle Meinung in Betreff der Erklärung dieser Versuche ist, daſs ihre Ursache nicht in einer

*) Poggendorff's Annal. XX. 417.

Electricitäts-Entwickelung besteht, sondern daſs sie von Strömen von (wenn auch sehr verdünnter) Luft herrühren, hervorgebracht durch Temperatur-Verschiedenheiten, wie es auch Pouillet bei Erklärung von Fresnel's Versuchen (Jahresb. 1830, p. 43.) so vortrefflich nachgewiesen hat.

Magnetische Kraft. Electromagnetische Ladung von weichem Eisen.

Pfaff *) und Moll **) haben einen Versuch von Sturgeons beschrieben, der alle Aufmerksamkeit verdient. Aus einem Stück weichen Eisen von z. B. 15 Zoll Länge und ½ Z. Dicke läſst man sich einen Hufeisen-Magnet machen, dessen Polenden nahe zusammengebogen werden, während er oben in der Biegung 3 bis 4 Zoll Quer-Durchmesser haben kann. Diesen Eisenmagnet umwindet man mit einem Kupferdrath von ⅛ Zoll Dicke und 10 Fuſs Länge, so daſs er ungefähr 170 Windungen um das Eisen bildet. Werden die beiden Enden dieses Drathes, am besten durch Quecksilber, mit einem gröſseren einfachen Zinkkupfer-Paar in vollkommen leitende Verbindung gesetzt, so wird das Hufeisen mit einer erstaunlichen Kraft magnetisch, so daſs es, wenn z. B. das Paar mit 200 Quadratzoll in eine sehr verdünnte Salpetersäure eingetaucht ist, den Anker ungerechnet 10 Pfund trägt, und bei Moll's Versuch, wo das Paar mehrere Quadratfuſs groſs war und das Hufeisen gröſsere Dimensionen hatte, konnte die magnetische Kraft so verstärkt werden, daſs es 1½ Centner trug; allein darüber ging sie nicht, weder durch Vergröſserung des Paares, noch Verlängerung des Hufeisens. Bei Anwendung eines kupfernen Hufeisens entstand keine Wirkung, und wenn der umwickelte Kupferdrath feiner war, wurde

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 273.

**) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 209.

die Wirkung in bedeutendem Grad schwächer, obgleich die Anzahl der Windungen vermehrt war. Statt des Kupfers kann Messing genommen werden, es läfst sich aber nicht, ohne angegriffen zu werden, in Quecksilber tauchen. Wird die Leitung unterbrochen, so fällt das Gewicht augenblicklich ab, wiewohl das Eisen noch einige Zeit polarisch bleibt und noch einige Loth trägt. Ein Hufeisen von gehärtetem Stahl wird lange nicht so magnetisch, und bei gleichen Dimensionen wird die höchste Kraft erlangt, wenn weiches Eisen zuerst mit Seide, und alsdann, wie vom Kupferdrath erwähnt wurde, mit einem dikken Eisendrath umwunden wird. Mit einem dergestalt magnetisch werdenden Hufeisen kann man während der Ausladung Stahl, wie mit einem gewöhnlichen Hufeisenmagnet, magnetisiren.

Veränderungen der Intensität des Erdmagnetismus.

Riefs und Moser *) haben die von Poisson angegebene Methode, die Veränderungen in der Intensität des Erdmagnetismus mit völliger Sicherheit zu bestimmen (Jahresb. 1827), untersucht und ihre Bewährtheit und Anwendbarkeit bestätigt gefunden; sie haben in Folge hiervon eine Reihe von Untersuchungen über die täglichen Veränderungen der Intensität der Erdpolarität von Anfang Mai bis zum Sommersolstitium angestellt. Folgende kleine Tabelle zeigt die mittlere Intensität.

	Am Morgen.	Am Abend.	Am Tage.	Variations-Verhältnifs.
d. 5. bis zum 13. Mai.	1—0,007873	1—0,003164	1—0,005519	1,00426
d. 21. — — 29. —	1—0,007415	1—0,003656	1—0,005535	
d. 30. Mai b. z. 7. Juni.	1—0,007138	1—0,004642	1—0,005890	1,00321
d. 8. bis zum 24. Juni.	1—0,008530	1—0,004649	1—0,006589	

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 220.

Das Verhältnifs der täglichen Variationen im Mai bis zum 1. Juni war =1,00104, d. h. die tägliche Veränderung war geringer im Juni als im Mai, wie es auch schon Hansteen gefunden hatte. Diese Resultate gelten jedoch nur von dem horizontal wirkenden Theil der Erdpolarität.

Eine Reihe von Untersuchungen von analoger Natur ist mit einem von Gambey verfertigten Instrument in den Freyberger Gruben, 70 Meter unter der Erdoberfläche und in einer beständig unveränderten Temperatur, von Reich angestellt worden *). Die Versuche konnten nur an einem Tage im Monat angestellt werden, und zwar ein Versuch Morgens gegen 7 Uhr, und einer Abends zwischen 7 und 8 Uhr. Folgendes Schlufsresultat zeigt das Verhältnifs der horizontalen Kraft am Morgen zu der am Abend, erstere zur Einheit genommen.

den	8. März	1829 =	1 : 1,000732
—	10. April	—	1 : 1,002614
—	8. Mai	—	1 : 1,001437
—	4. Juni	—	1 : 1,001045
—	5. Juli	—	1 : 1,001306
—	1. August	—	1 : 1,002838
—	2. Sept.	—	1 : 1,000619
—	3. Octob.	—	1 : 0,999739
—	3. Januar	1830 =	1 : 0,997213
—	4. Febr.	—	1 : 0,999216

Die Unsicherheit in diesen Bestimmungen kann höchstens bis zu 0,00013 gehen.

Von Moser **) ist eine sehr interessante Abhandlung über eine Methode, die Veränderungen in der Richtung des Erdmagnetismus zu bestimmen, nebst

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 57.

**) A. a. O. XX. 431.

einigen Versuchen ihrer Anwendung mitgetheilt worden. Diese Methode geht dahinaus, die Veränderungen so zu vergröfsern, dafs sie in allen Fällen bemerkbar sind; sie wurde, ihrem Princip nach, zuerst von Biot angegeben, der aber damit noch keine zuverlässig berechenbare Angaben erlangen konnte, was aber nun Moser geglückt zu sein scheint, und wovon einige angestellte Beobachtungen Beweise liefern.

Declination der Magnetnadel im asiatischen Rufsland.

v. Humboldt *) hat die auf seiner Reise in Sibirien im Sommer 1829 angestellten magnetischen Beobachtungen mitgetheilt, mit denen wir nun hoffentlich bald die von Hansteen in denselben oder den angränzenden Gegenden gemachten vergleichen werden können.

Verein für magnetische Beobachtungen.

Schon im vorhergehenden Jahresb., p. 44., geschah des von v. Humboldt gestifteten Vereins, zur Anstellung gleichzeitiger magnetischer Beobachtungen auf weit von einander entfernten Punkten der Erde, Erwähnung. Die vorläufig bestimmten Beobachtungszeiten sind folgende:

den	20.	und	21.	März,	Von 4 Uhr Morgens am einen Tage bis zur Mitternacht nach dem darauf folgenden Tage, in jeder Stunde einmal bei Tag und bei Nacht
—	4.	—	5.	Mai,	
—	21.	—	22.	Juni,	
—	6.	—	7.	August,	
—	23.	—	24.	Septemb.,	
—	5.	—	6.	Novemb.,	
—	21.	—	22.	December.	

Sollte es zu beschwerlich scheinen, zu allen diesen Zeiten zu beobachten, so wünscht man, dafs wenigstens diejenigen während der Solstitiums- und Tagesgleichenzeiten beobachtet werden.

Die

*) A. a. O. XVIII. 355.

Die erste Sammlung von einem Theil der Beobachtungsorte ist von Dove *) zusammengestellt und die Resultate mit einander verglichen worden. Aus dieser ersten Vergleichung konnten natürlicher Weise keine für diesen Bericht geeignete allgemeine Resultate erhalten werden, allein sie reichen hin zu zeigen, wie sehr man Ursache hat, von diesem vortrefflichen Institut wichtige Aufschlüsse zu erwarten.

Gesetze für die auf Entfernung wirkende magnetische Kraft.

Snow Harris **) hat, vermittelst eines, von ihm selbst erfundenen Apparats, die Gesetze zu bestimmen gesucht, nach denen sich die Wirkungen der magnetischen Polarität auf Eisen in Entfernung äufsern, und hat aus seinen Versuchen den Schlufs gezogen, dafs die magnetische Polarität, die Eisen durch die Nähe eines Magnets erlangt, in einem umgekehrten einfachen Verhältnifs der Entfernung des Eisens vom magnetischen Pol ab- oder zunehme; ferner dafs sie direct proportional sei zur Stärke der Polarität des Magnets, und umgekehrt wie die Entfernung, und endlich, dafs die Vertheilung der magnetischen Kraft direct variirt wie das Quadrat der Entfernung vom magnetischen Mittelpunkt.

Aufserordentlicher Druck durch Spiral-Windungen.

E. H. und W. Weber ***) haben einen sehr bemerkenswerthen Versuch beschrieben. Sie hatten die Absicht, die Veränderung im specifischen Gewicht zu bestimmen, die ein Eisendrath durch eine gewisse starke Spannung erleidet, und hatten, um diefs auszuführen, eine 1½ Zoll lange Glasröhre an beiden Enden mit einer eisernen Hülse versehen; an die eine derselben wurde ein Eisendrath befestigt, der durch ein an dem anderen Ende angehäng-

*) Poggendorff's Annal., XIX. 357.

**) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 35.

***) Poggendorff's Annal., XX. 1.

tes 4,15 Kilogramm schweres Gewicht angespannt wurde. Die Röhre wurde alsdann um ihre Achse gedreht, so dafs sich der Drath auf der Röhre in einer Schraubenlinie aufwand, deren Gänge sich unmittelbar berührten, indem man beabsichtigte, das andere Ende des Drathes, nachdem er auf diese Weise einige Windungen gebildet hätte, unter fortdauernder Spannung in der anderen Hülse zu befestigen, alsdann abzuschneiden und zu wiegen. Allein als sie bis zur dritten Windung gekommen waren, zerbrach die Röhre, und auf eine solche Weise, dafs sie bei jeder Windung etwas eingebogen und dann durchschnitten war, so dafs einige Ringe ganz erhalten wurden. Durch nähere Berechnung dieses Versuchs hat W. Weber erwiesen, dafs durch diese Vorrichtung ein Druck von nicht weniger als 526 Atmosphären für jede Umwindung entstand, und dafs die $1\frac{1}{2}$ Zoll lange Röhre, bei einem Umkreis von 24,2 Paar Linien, einem Druck ausgesetzt war, der 253 Centnern entsprach.

Allgemeine Eigenschaften der Körper. Spec. Gew.

W. Weber *) macht auf einen Fehler aufmerksam, der sich vielleicht in der Kenntnifs vom spec. Gewicht des Wassers finden könne. Er verglich die Gewichts-Etalons einiger Länder, die ein bestimmtes Volumen Wasser als allgemeines Vergleichungsmittel haben, direct mit einander, und schliefst aus dieser Untersuchung, dafs die englischen Physiker bei Festsetzung ihres Gewichts das spec. Gewicht des Wassers um $\frac{1}{2440}$ höher gehabt hätten, als die französischen. Diese Abweichung ist sehr grofs, zieht man aber alle Elemente bei Erhaltung eines absolut reinen Wassers und einer auf allen Punkten der Masse unveränderten Temperatur in

*) Poggendorff's Annal., XVIII. 608.

Erwägung, so läſst sich mit Sicherheit voraussagen, daſs die Bestimmung des genauen absoluten Gewichts vom Wasser zu den gröſsten Schwierigkeiten gehört. Eine hauptsächliche Ursache der Ungleichheit in den Angaben möchte daraus entspringen, daſs man vielleicht an einem Orte zu den Bestimmungen ein luftfreies, und an einem anderen ein lufthaltiges Wasser genommen hat; allein dieſs macht nur einen geringen Bruch der angegebenen Unsicherheit aus.

Osann *) hat Versuche über das spec. Gewicht der Körper angeführt; er fand, daſs bei Wägung von rohen Platinkörnern das spec. Gewicht geringer ausfiel, wenn er ein groſses Gewicht davon anwandte, und zwar sowohl in luftfreiem als in lufthaltigem Wasser. Wurden z. B. 70 Grammen zur Wägung genommen, so war das specifische Gewicht 17,3716, und bei 20 Grm. 17,4736. Dagegen war bei Wägung von Glas das Verhältniſs ganz umgekehrt; denn dieselbe Glassorte, zu 115 Grammen genommen, hatte 2,4951 spec. Gewicht, und bei 1,18 Grammen nur 2,3165.

Ferner fand er, daſs dieses Glas, wenn es von Neuem gewogen wurde, nachdem es eine Woche lang in Wasser gelegen hatte, sein spec. Gewicht auf 2,5055 erhöht hatte. Die Versuche geschahen alle auf die Weise, daſs ein kleines Glas mit geschliffener Oeffnung, und zum Bedecken mit einer geschliffenen Scheibe versehen, zuerst mit Wasser gefüllt, und dann mit dem mit Wasser umgebenen Körper, dessen spec. Gewicht zu nehmen war, gewogen wurde. Die Luft wurde aus dem Wasser und den Zwischenräumen des einliegenden Körpers durch Aussetzung in den luftleeren Raum entfernt.

---

*) Kastner's Archiv, II. 58. 271.

Osann schliefst aus diesen Versuchen, dafs die Abweichungen von der Capillarität des zerkleinerten Körpers herrühren, die einen schon in den Tausendtheilen bemerkbaren Fehler verursachen könne. Er glaubt, diese Fehler würden kleiner, wenn das Glas nur zur Hälfte mit Stücken des zu wägenden Körpers angefüllt sei, und wenn letzterer vor der Wägung 8 Tage lang in Wasser gelegen habe. Der Grund der Wirksamkeit dieser Vorsichtsmaafsregeln ist nicht recht einzusehen, so wie man auch mit Recht die Prüfung dieses Verhaltens durch Wägungsmethoden hätte erwarten können, bei denen Temperatur-Veränderungen des Wassers von einem oder einigen Graden ohne Einflufs sind; was dagegen auf die Weise, wie Osann wog, sehr bemerkbare Verschiedenheiten auf der Waage geben mufste, selbst wenn sie nur so klein sind, dafs das Thermometer nicht bemerkenswerth davon afficirt wird.

Maroseau *) hat eine Vergleichung der Gradzahlen der jetzt in Frankreich gebräuchlichen Aräometer mit dem spec. Gewicht, dem sie entsprechen, mitgetheilt. Die verglichenen Aräometer waren das von Beaumé für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, das von Cartier für spirituöse Flüssigkeiten, und das in Frankreich neuerlich eingeführte Alcoolometre centigrade. Letzteres ist auch das bei uns (in Schweden) von der Regierung festgestellte, und ich werde daher Maroseau's entworfene Tabelle hier mittheilen. Die Temperatur ist +15°; die vierte Decimalstelle ist nach gewöhnlichen Regeln weggelassen.

*) Journal de Pharmacie, XVI. 482.

Aräome-ter-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräome-ter-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
0	1,00	1	46	0,943	2
1	0,999	2	47	0,941	1
2	0,997	1	48	0,940	2
3	0,996	2	49	0,938	2
4	0,994	1	50	0,936	2
5	0,993	1	51	0,934	2
6	0,992	2	52	0,932	2
7	0,990	1	53	0,930	2
8	0,989	1	54	0,928	2
9	0,988	1	55	0,926	2
10	0,987	1	56	0,924	2
11	0,986	2	57	0,922	2
12	0,984	1	58	0,920	2
13	0,983	1	59	0,918	2
14	0,982	1	60	0,915	3
15	0,981	1	61	0,913	2
16	0,980	1	62	0,911	2
17	0,979	1	63	0,909	2
18	0,978	1	64	0,906	3
19	0,977	1	65	0,904	2
20	0,976	1	66	0,902	2
21	0,975	1	67	0,899	3
22	0,974	1	68	0,896	3
23	0,973	1	69	0,893	3
24	0,972	1	70	0,891	2
25	0,971	1	71	0,888	3
26	0,970	1	72	0,886	2
27	0,969	1	73	0,884	2
28	0,968	1	74	0,881	3
29	0,967	1	75	0,879	2
30	0,966	1	76	0,876	3
31	0,965	1	77	0,874	2
32	0,964	1	78	0,871	3
33	0,963	1	79	0,868	3
34	0,962	2	80	0,865	3
35	0,960	1	81	0,863	2
36	0,959	2	82	0,860	3
37	0,957	1	83	0,857	3
38	0,956	2	84	0,854	3
39	0,954	1	85	0,851	3
40	0,953	2	86	0,848	3
41	0,951	2	87	0,845	3
42	0,949	1	88	0,842	3
43	0,948	2	89	0,838	4
44	0,946	1	90	0,835	3
45	0,945	2	91	0,832	3

Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.	Aräometer-Grade.	Spec. Gewicht.	Unterschied zwischen d. Graden.
92	0,829	3	97	0,810	4
93	0,826	3	98	0,805	5
94	0,822	4	99	0,800	5
95	0,818	4	100	0,795	5
96	0,814	4			

Gränze der Verdunstung.

In mehreren vorhergehenden Jahresberichten sind Wollaston's und Faraday's Untersuchungen über eine Gränze der Verdunstung erwähnt worden, und sie haben es bekräftigt, daſs es eine solche gibt. Faraday hat die schon im Jahresbericht 1828 angeführten Versuche von dem Gesichtspunkt aus fortgesetzt, daſs, wiewohl durch jene Versuche erwiesen sei, daſs z. B. Zink, Schwefelsäure u. a. bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck der Luft, nicht im geringsten Grade verdunsten, doch zu vermuthen wäre, daſs viele Körper, die zwar an und für sich nicht verdunsten, dieſs doch in Verbindung mit Wasser thun könnten, gleich wie wir bei den flüchtigen Oelen sähen, deren Kochpunkt sehr hoch ist, und die doch mit Wasser leicht überdestilliren, und daſs aus diesem Grunde unsere Atmosphäre eine Menge sonst nicht flüchtiger, mit dem Wassergas abgedunsteter Körper enthalten könne, die in höheren Regionen wieder condensirt würden, und z. B. die herunter fallenden Meteorsteine erzeugten. Ob ein solches Verhalten wirklich statt finde, schloſs Faraday in gut verschlieſsbare Glasflaschen weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhren ein, die solche Substanzen enthielten, die auf einander wirken konnten, wenn sie durch die Verdunstung aus einem Glase in das andere übergeführt würden. So goſs er z. B. in eine Flasche

eine klare Lösung von schwefelsaurem Natron mit einem Tropfen Salpetersäure, und in eine Glasröhre wurden Krystalle von Chlorbaryum aufgehängt. Als nach Verlauf von 4 Jahren die Flasche geöffnet wurde, war das Wasser verdunstet und das Baryumsalz aufgelöst, allein auf keiner Seite hatte sich schwefelsaurer Baryt gebildet. In einer anderen Flasche war in dieselbe eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gegossen, und in der Glasröhre lagen Stücke von geschmolzenem Kochsalz. Diese waren zu einer Lösung zerflossen, und das Silbersalz eingetrocknet, ohne dafs sich aber Chlorsilber gebildet hatte. Durch Anwendung einer Menge verschiedener Stoffe, deren Aufzählung ich hier für überflüssig erachte, wurde auf diese Weise erwiesen, dafs die Wasserdämpfe keine der im Wasser aufgelösten, nicht flüchtigen Stoffe mit sich führen, deren Verdunstung erst bei einer viel höheren Temperatur anfängt, als die Luft wirklich hat.

Molecular-Bewegung nach Brown.

Im Jahresb. 1830, p. 65., erwähnte ich des von Brown angegebenen, höchst sonderbaren Umstandes, dafs das Pulver von unorganischen, einfachen und zusammengesetzten Körpern, in Wasser eine Menge wie lebender Bewegungen zeige, und dafs es mir nicht geglückt sei, etwas Aehnliches zu beobachten. Im vorigen Jahresb., p. 56., wurde bemerkt, dafs diese Beobachtung von einigen Naturforschern als richtig befunden worden sei. Marx *) indessen, mit einem vortrefflichen Dollond'schen Mikroscop versehen, war nicht glücklicher als ich, und Dutrochet **) gibt an gefunden zu haben, dafs sichtbare

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 173.

**) Journal of Science, Litt. and Art. Jan. to March 1830, pag. 194.

Bewegungen entstehen von so kleinen Temperatur-Veränderungen, wie z. B. $\frac{1}{800}$ Grad, unter dem Einflufs von Licht oder durch den Ton einer Bafssaite u. dergl., dafs aber die Bewegungen aufhören, wenn man nicht mehr Licht hinzuläfst, als ungefähr nöthig ist, um die im Wasser schwimmenden kleinen Körper im Gesicht zu behalten, und wenn man jeden Schall vermeidet. Es ist ziemlich sicher, dafs die erwähnten Bewegungen in Brown's Versuchen, deren Wirklichkeit wohl nicht einem so anerkannt vortrefflichen Beobachter zu bestreiten sein möchte, durch solche oder analoge Umstände verursacht wären.

Volum-Veränderungen der Körper bei Verbindungen.

Polydore Boullay *) hat Untersuchungen angestellt über die Volum-Veränderung, die einfache feste Körper bei Vereinigungen unter sich erleiden, indem er das specifische Gewicht der einfachen Körper verglich mit dem der daraus entsprungenen Verbindungen, und mit dem, welches nach der Rechnung als Mittelzahl der verbundenen einfachen Körper erhalten werden müfste. Wenn man sich eine Vorstellung vom Vorgang bei der Vereinigung einfacher Körper unter sich zu machen sucht, und dabei von atomistischen Ansichten ausgeht, so kann unter Volum-Veränderung stets nichts Anderes verstanden werden, als der ungleich grofse Raum, den eine gegebene Anzahl einfacher Atome vor und nach der Verbindung einnimmt; und das Resultat zeigt, ob die Atome in der Verbindung dichter, weniger dicht oder eben so dicht zusammen liegen, als in der allein aus einfachen Atomen bestehenden festen Materie. Dann aber müssen zufolge der mehrfachen möglichen Zusammenfügungsweise der Atome, sowohl bei gleicher relativer Anzahl derselben, wie wir weiter

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 166.

unten sehen werden, als auch bei veränderlicher Anzahl, eine grofse Menge von Veränderlichkeiten in dem Resultate entstehen, die wohl anfangs zu keinem allgemeinen Schlusse führen werden, aber durch ein fleifsiges Studium dieser Verhältnisse zu schönen Entdeckungen in Betreff der mechanischen Structur zusammengesetzter Atome leiten können. Ersteren Umstand finden wir bei Boullay's Untersuchung eingetroffen. Er hat sich viele Mühe gegeben, mit aller Genauigkeit das spec. Gewicht mehrerer Körper zu bestimmen; ich werde darum die von ihm erhaltenen Wägungs-Resultate hier anführen:

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Antimonoxyd	$\dddot{Sb}$	5,778	In lang. Nadeln.
Antimonige Säure	$\ddddot{Sb}$	6,525	
Silberoxyd	$\dot{Ag}$	7,250	Aus salpetersaur. Silb. dch. überschüssiges Kali.
Chlorsilber	Ag Cl	5,548	
Jodsilber	Ag J	5,614	
Quecksilberoxyd	$\dot{Hg}$	11,000	Durch Erhitzen d. salpeters. Salzes.
Quecksilberchlorid	Hg Cl	5,420	
Quecksilberchlorür	Hg Cl	7,140	
Quecksilberjodid	Hg J	6,320	
Quecksilberjodür	Hg J	7,750	
Zinnober	Hg S	8,124	
Kupferoxydul	$\dot{C}$	5,300	Natürl. Kryst.
Kupferoxyd	$\dot{C}$	6,13	Durch Erhitzen d. salpeters. Salzes.
Wismuthoxyd	$\dddot{Bi}$	8,968	
Zinnoxyd	$\ddot{Sn}$	6,900	

Nahmen.	Formel.	Spec. Gewicht.	Bemerkungen.
Schwefelzinn	SnS	5,267	
Zinnschwefel	SnS^2	4,415	
Bleioxyd	$\dot{Pb}$	9,500	
Bleisuperoxyd	$\ddot{Pb}$	9,190	
Jodblei	PbJ	6,110	
Zinkoxyd	$\dot{Zn}$	5,600	
Eisenoxyd	$\dddot{F}$	5,225	
Eisenoxyd-Oxydul	$Fe\ddot{F}e$	5,400	Durch Glühen in
Eisensinter		5,48	Wasserdämpf.
Kalkerde	$\dot{Ca}$	3,179	
Chlorcalcium	$CaCl$	2,269	auch 2,214
Chlorbaryum	$BaCl$	4,156	— 3,860
Jodkalium	KJ	3,078	— 3,104

Bei Anwendung dieser und der anderen, schon früher von Schwefelmetallen bestimmten spec. Gewichte ergab es sich, dafs alle von ihm untersuchten, nähmlich von Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Antimon und Arsenik, ein gröfseres spec. Gewicht hatten, als jeder der Bestandtheile für sich. Dagegen hatten die Verbindungen von Jod mit Quecksilber, Silber, Blei und Kalium alle ein geringeres spec. Gewicht als die Bestandtheile für sich. Indem er untersuchte, ob das Contractions- oder Dilatations-Verhältnifs gleich wäre bei Verbindungen von derselben relativen Atomenanzahl, ergab sich keine Analogie zwischen ihnen, weshalb er annimmt, dafs von den untersuchten Schwefel- oder Jod-Verbindungen nichts auf die noch nicht untersuchten geschlossen werden könne. Hierbei möchte jedoch zu hoffen

sein, dafs bei Vergleichung solcher Körper, bei denen die Analogie in der Zusammensetzung durch ihre Isomorphie nachzuweisen ist, auch Analogien im Verhältnifs zwischen dem specifischen Gewicht der Verbindungen und der Bestandtheile gefunden werden könnten, wie man es für die Zusammenziehungen bei den Verbindungen gasförmiger Körper gefunden hat, die vielleicht mit dem Vorhergehenden in nahem Zusammenhang stehen. Im Uebrigen hat Boullay gezeigt, dafs aus dem spec. Gewicht eines Oxyds auf das des Sauerstoffs, oder aus dem spec. Gewicht der Verbindung eines in fester Form unbekannten Körpers mit einem anderen nichts geschlossen werden könne; denn so ist z. B. das spec. Gewicht vom Chlorkalium bedeutend gröfser als das vom Kalium, so dafs eine gewisse Anzahl Atomen von Chlorkalium = K Cl einen geringeren Raum einnehmen, als die darin befindliche Anzahl Atomen von Kalium.

Atomgewichte.

Prideaux *) hat einen Versuch zur Bestimmung von Atomgewichten gemacht, der gewifs zu den unzuverlässigsten gehört, die jemals ausgedacht werden konnten. Er besteht darin, dafs er aus Thomson's und meinen Atomgewichten Mittelzahlen gezogen und darnach eine Tabelle construirt hat. Die Mittelzahlen von Versuchen zu nehmen, die auf gleiche Weise und unter Beobachtung einerlei Vorsichtsmaafsregeln angestellt wurden, mag wohl zu richtigen Resultaten führen, da, was ein Versuch zu wenig gab, ein anderer zu viel gegeben haben kann. Allein eine Mittelzahl von mehr als 50 einzelnen Fällen zwischen Experimentatoren zu nehmen, die verschiedene Genauigkeit anwandten, ist ganz neu,

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VIII. 161.

und bestimmt kann gesagt werden, daſs die Resultate des einen nicht dadurch verbessert werden, daſs man die des anderen verschlechtert.

Körper von gleicher Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften.

In der physikalischen Chemie wurde lange als Axiom angenommen, daſs Körper von gleicher Zusammensetzung, hinsichtlich der Bestandtheile und ihrer relativen Mengen, nothwendig auch einerlei chemische Eigenschaften haben müssen. Versuche von Faraday (Jahresbericht 1827) schienen zu zeigen, daſs es hiervon eine Ausnahme geben könne, wenn zwischen zwei gleich zusammengesetzten Körpern der Unterschied statt findet, daſs in die Zusammensetzung des einen noch einmal so viel einfache Atome eingehen, als in die des anderen, obgleich das gegenseitige Verhältniſs zwischen den Elementen dasselbe bleibt; wie bei den beiden Kohlenwasserstoffgasen, dem ölbildenden Gase, welches CH ist, und dem anderen, von Faraday beschriebenen, mehr coërcibeln Gase, welches $C^2 H^2$ ist und also ein noch einmal so groſses spec. Gewicht hat als ersteres. Hier ist also die Gleichheit in der Zusammensetzung nur scheinbar, denn die zusammengesetzten Atome sind doch bestimmt verschieden, die relative Anzahl der elementaren Atome ist zwar gleich, aber die absolute ist ungleich. Neuere Versuche haben nun gezeigt, daſs sowohl die absolute als die relative Anzahl der elementaren Atome gleich sein könne, ihre Vereinigung unter sich aber dennoch auf so ungleiche Weise vorgehen kann, daſs die Eigenschaften absolut gleich zusammengesetzter Körper ungleich werden. Zu einem solchen Resultat sind wir indessen nur allmählig geleitet worden. So z. B. hatte ich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, daſs es zwei Zinnoxyde von gleicher Zusammensetzung, aber ungleichen Eigenschaften gebe. Nicht

lange hernach wurde entdeckt, dafs Liebig's Knallsäure und Wöhler's Cyansäure durchaus gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapacität haben. Fast jeder der vorhergehenden Jahresberichte enthielt einen Versuch, dieses Verhältnifs durch eine, möglicher Weise nicht beobachtete Ungleichheit in der Zusammensetzung zu erklären, ohne dafs sich diese aber jemals factisch bewiesen hätte. Dann kamen die von Clarke (Jahresb. 1830, p. 154.) beobachteten Verschiedenheiten zwischen geglühtem und nicht geglühtem phosphorsauren Natron, die ferner auch auf die Säure selbst ausgedehnt wurden (Jahresb. 1831, p. 81.) und der Gegenstand einer Untersuchung von Stromeyer *) waren, der daraus den Schlufs zog, dafs »die Verschiedenheit zwischen der geglühten und der lange aufgelöst gewesenen Phosphorsäure nicht in einer quantitativen Verschiedenheit der Zusammensetzung liege, sondern nur durch die ungleiche Art, nach der die Bestandtheile mit einander vereinigt seien, und den ungleichen Grad von Condensation, den sie dabei erleiden, erklärbar sei.« Allein Stromeyer bemühte sich, dabei zu zeigen, dafs die geglühte Phosphorsäure eine geringere Sättigungscapacität als die in Wasser aufgelöste habe, und diese sich zu einander wie 3:5 verhielten. An seinem Ort werde ich hierauf zurückkommen. Endlich ist durch eine von mir angestellte Analyse einer Säure organischen Ursprunges, der Traubensäure, diese absolute Identität in der Zusammensetzung zweier Körper bei verschiedenen Eigenschaften auf eine, wie ich zu sagen wage, entscheidende Art erwiesen worden. Die genannte Säure, von der ich unter den Arbeiten in der Pflan-

*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, I. 139.

zenchemie noch mehr sagen werde, hat mit der Weinsäure gleiche Zusammensetzung; sie besteht aus denselben Elementen, verbunden in derselben Atomen-Anzahl, und hat absolut dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure. Will man sich in hypothetische Speculationen über ein solches Verhältniſs einlassen, so will es scheinen, als könnten die einfachen Atome, woraus ein Körper zusammengesetzt ist, unter einander auf ungleiche Weise zusammengesetzt sein, woraus dann auch, mit den durch die Versuche erwiesenen Ungleichheiten im chemischen Verhalten, eine Verschiedenheit in den Krystallformen ihrer Verbindungen folgen müſste; auch hat es sich gezeigt, daſs die Salze der Weinsäure anders krystallisiren, als die der neu untersuchten Säure, obgleich sie dieselbe relative Atomenanzahl Säure, Basis und Wasser enthalten. Hierdurch entsteht ein Zusatz zu Mitscherlich's merkwürdiger Entdeckung, daſs Körper, aus ungleichen Elementen zusammengesetzt, diese aber, in gleicher gegenseitiger Atomenanzahl und auf gleiche Weise zusammengelegt, unter sich in gleicher Form krystallisiren oder, wie wir es nennen, isomorph sind, und dieser Zusatz besteht darin, daſs es Körper gibt, die aus einer gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, diese aber auf ungleiche Weise zusammengelegt enthalten, und dadurch ungleiche chemische Eigenschaften und ungleiche Krystallformen haben, was man so bezeichnen könnte, daſs sie unter einander heteromorph seien. Wenn sich diese Ansicht bei fortgesetzten Untersuchungen als richtig bestätigt, so hat hierdurch die Wissenschaft einen nicht unwichtigen Schritt in der Ausbildung unserer theoretischen Kenntnisse von der Zusammensetzung der Körper gethan. Da es nothwendig ist, für ge-

gebene Ideen bestimmte, und so viel wie möglich consequent gewählte Ausdrücke zu besitzen, so habe ich vorgeschlagen, Körper von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften *isomerische* zu nennen, vom griechischen *ισομερης* (aus gleichen Theilen zusammengesetzt), und zur Unterscheidung isomerischer Körper mit analogen chemischen Eigenschaften in der lateinischen Nomenclatur den griechischen Artikel *παρα* anzuwenden, in demselben Sinn wie im Wort Paradoxon, dem zufolge z. B. die beiden Phosphorsäuren Acidum *phosphoricum* und *paraphosphoricum*, die beiden Cyansäuren A. *cyanicum* und *paracyanicum*, die beiden Weinsäuren A. *tartaricum* und *paratartaricum* heifsen würden, woraus nachher paraphosphas, paracyanas, paratartras gebildet würde; auf gleiche Weise könnte man Oxydum *stannicum* und *parastannicum* sagen. Hierbei möchte es das Richtigste sein, den einfachen Nahmen für diejenige Verbindung zu gebrauchen, die, wo es sich ermitteln läfst, durch unmittelbare Vereinigung der Elemente gebildet wird, und das Beiwort bei derjenigen anzuwenden, die nur unter gewissen Umständen hervorgebracht wird; demnach heifst die bisher sogenannte Acidum phosphoricum schlechtweg phosphoricum, diejenige aber, die durch den Einflufs von Wasser oder Salpetersäure veränderte Eigenschaften erlangt hat, und die bisher mit dem Nahmen *gewöhnliche* Phosphorsäure bezeichnet wurde, A. paraphosphoricum. Wöhler's Cyansäure mufs Acidum cyanicum, und Liebig's A. paracyanicum heifsen. Ich habe die neue Weinsäure A. paratartaricum genannt, aus dem Grunde, weil die schon längst bekannte den Nahmen A. tartaricum schon hatte. Inzwischen werden wir im Folgenden sehen, dafs es isomerische Körper von so

ungleichen chemischen Eigenschaften gibt, daſs sie nicht analoge Nahmen bekommen können, wie z. B. cyansaures Ammoniak mit chemisch gebundenem Wasser und Harnstoff. Dann werden auch darnach die Benennungen verschieden gewählt. In der chemischen Nomenclatur mit gothischen Wurzeln ist die Benennungsweise viel schwieriger. Ich fand keine, mit der ich zufrieden sein konnte, und ich füge daher einstweilen das Wort *metaphorisch* zum Nahmen bei denjenigen Verbindungen, die in der lateinischen Nomenclatur durch das Beiwort para bezeichnet werden.

Metalloïde u. ihre gegenseitigen Verbindungen. Licht bei der Compression von Sauerstoffgas.

Schon vor mehreren Jahren wurde von Dessaignes angegeben, daſs Gasarten, wenn sie schnell und stark zusammengepreſst werden, ein augenblickliches Leuchten zeigen. Saissy, welcher diese Versuche wiederholte, zeigte, daſs dieſs nur mit Sauerstoffgas, atmosphärischer Luft und Chlorgas statt finde, nicht aber mit Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäuregas, und man glaubte daher, daſs diese Eigenschaft mit dem starken electronegativen Verhalten des Sauerstoffs und Chlors im Zusammenhang stehe. Thénard *) hat kürzlich diesen Gegenstand einer neuen Untersuchung unterworfen, woraus hervorging, daſs diese Lichterscheinung nichts Anderes als ein Verbrennungsphänomen ist, verursacht durch Zersetzung des Oels, womit die Bekleidung des Stempels imprägnirt ist. Die Versuche wurden in einem 10 Zoll langen und $\frac{1}{4}$ Zoll weiten gläsernen Cylinder angestellt. Die Bekleidung des Stempels bestand inwendig aus Leder und darüber aus Hutfilz, die oben mit einer Messinghülse festgehalten wurden, welche nicht vollkommen die innere Seite

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 181.

Seite des Rohrs berührte. Wenn dieser von Oel gut gereinigt, und der Hutfilz in Wasser oder in eine Auflösung von Pottasche in Wasser getaucht wurde, so konnte bei der Compression im Dunkeln nicht das geringste Zeichen von Licht entdeckt werden; war aber das innere Rohr nicht gut von Fett gereinigt oder der Hutfilz nicht gut durchtränkt, so zeigte sich stets ein schwaches Leuchten. Als zum Dichtmachen der Stempel-Polsterung Oel genommen wurde, entstand im Sauerstoffgas eine höchst lebhafte Lichtentwickelung. Dasselbe geschah, als zur Gegenprobe auf dem Stempel kein Oel befindlich war, aber an seinem Ende etwas Papier, ein Holzspähnchen, selbst von Buchsbaum, u. dergl. befestigt wurde. Durch Chlorgas wurde Papier nicht entzündet, wenn es nicht schwach geölt war. Durch besondere Versuche, Holzspähne unter einem gegebenen Druck und bei bestimmten Temperaturen anzuzünden, wurde ausgemittelt, dafs ein Spahn von Tannenholz unter gewöhnlichem Luftdruck nicht bei +350° in Sauerstoffgas angezündet werden konnte, dafs er sich aber unter einem Druck von 260 Centimetern (ungefähr 3½ Atmosphäre) bei +252° entzündete. Um zu beweisen, dafs diese Temperatur durch Zusammendrückung in dem Glascylinder entsteht, wurden kleine Körnchen von Knallquecksilber angewendet, zu dessen Abbrennung +175° bis 205° erforderlich waren, wenn es auf Quecksilber lag; wobei es sich ergab, dafs diese auch durch Compression im Glascylinder explodirten, wenn dieser vorher mit Kohlensäuregas, Stickgas oder Wasserstoffgas gefüllt worden war. Ob ein noch höherer Druck in einem Gas eine so hohe Temperatur hervorbringen könne, dafs dasselbe durch die Temperatur-Erhöhung leuchtend würde, entscheiden zwar diese

Versuche nicht; allein es ist auch nicht wahrscheinlich, dafs Dessaigne's Resultat von einem Leuchten dieser letzteren Art abhängig gewesen sei.

Schwefel. Verhalten bei seinem Erstarren.

Marx *) hat eine Untersuchung über das Verhalten angestellt, welches beim Erhitzen und Erstarren des Schwefels statt findet, und hat dabei folgende Resultate erhalten: Der Schwefel zieht sich im Erstarrungs-Moment bedeutend zusammen. Wird er bis zu dem Punkt erhitzt, wobei er braun und dickflüssig ist, und vergleicht man dann die Erkaltung mit der dazu erforderlichen Zeit, so zeigt sich ein sehr ungleichförmiges Verhältnifs; von + 187° bis 151° nimmt die Erkaltungszeit für eine gewisse Anzahl von Graden beständig ab, aber von da an nimmt sie wieder zu. Der Punkt, wobei der Schwefel zu erstarren anfängt, variirt zwischen + 99° und 104°, und hängt, wie beim Wasser, wo er zwischen 0° und — 5° variirt, von Nebenumständen ab, die sein Eintreten bei einer Temperatur über 99° bestimmen; allein von dem Augenblick an, wo er anfängt, steigt ein in den Schwefel gesenktes Thermometer fast 10°, und bei Marx's Versuchen währte es ¼ Stunde lang, ehe er sich bis zu der Temperatur abgekühlt hatte, wobei das Erstarren eintrat. Nachdem er erstarrt ist, kühlt er sich sehr schnell von den 10 Graden an, die er durch das Erstarren erlangt hatte, bis zu dem Punkt ab, wo das Erstarren seinen Anfang nahm, dann aber geht das Erkalten wieder langsamer.

Phosphor. Pulverisirung desselben.

Gewöhnlich pflegt man den Phosphor durch Schütteln mit heifsem Wasser in Pulver zu verwandeln, indem man dabei das Wasser wieder so weit erkalten läfst, dafs die gebildeten feinen Phosphor-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 1.

tröpfchen wieder erstarrt sind. Casaseca *) gibt an, dafs diefs viel vollkommener erreicht werde, wenn man dazu Alkohol von 0,833 nehme.

Oxydation dess. in Metallsalz-Lösungen.

Zeise **) hat Versuche angestellt über den Umstand, dafs Phosphor, ohne ein Leiter für Electricität zu sein, wie es sich auch durch Zeise's erneuerte Versuche bestätigt hat, dennoch Metalle aus ihren Auflösungen niederschlägt; ein Umstand, der so gut durch rein electrische Verhältnisse erklärbar ist, indem dabei der Phosphor ein electronegativerer Körper ist, als die Metalle, welche er niederschlägt. Um die hierbei statt findenden Verhältnisse auszumitteln, befestigte Zeise Dräthe von Gold und Platin an rein geschabte Stangen von Phosphor, und senkte das so eingerichtete electrische Paar in Lösungen von Silber- und Kupfersalzen. Zuerst fing das Metall an, sich auf dem Phosphor abzusetzen, allein bald nachher auch auf dem Drath von Gold oder Platin, der dadurch zu erkennen gab, dafs er sich in einem thätigen negativ electrischen Zustand befand. Der Einwurf, der sich gegen diese Versuche machen liefs, dafs das niedergeschlagene Silber oder Kupfer mit dem Gold- oder Platindrath das wirksame Paar bilde, wird dadurch widerlegt; dafs denn das Silber, welches sich auf den Phosphor abgesetzt hat, sich auflösen müfste, um das zu ersetzen, welches sich auf das Gold absetzt. Dagegen aber bleibt sowohl dieses als das Gold negativ, denn das reducirte Metall nimmt beständig an Menge zu.

Starrer Phosphorwasserstoff.

Magnus ***) hat auf eine bisher noch nicht

---

*) Journal de Pharmacie, XVI. 202.

**) Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger fra d. 31. Maj 1828 till d. 31. Maj 1829 p. 10.

***) Poggendorff's Annal. XVII. 527.

untersuchte Phosphorverbindung aufmerksam gemacht, und von ihr gezeigt, dafs sie Phosphorwasserstoff in fester Form ist, analog dem schon bekannten Wasserstoffarsenik. Diese Verbindung ist von H. Rose entdeckt worden, der sie bei der Auflösung von Phosphorkalium in Gestalt eines gelben, unlöslichen Pulvers erhielt. Nach Magnus zeigt sie sich, wenn man sie in einem passenden Apparat schmilzt, viel schwerer schmelzbar als Phosphor, und entwickelt in demselben Augenblick, wo sie zu schmelzen anfängt, zugleich Wasserstoffgas und dampfförmigen Phosphor, welcher letztere sich wieder condensirt. Da die Darstellung des hierzu erforderlichen Phosphorkaliums öfters mifslingt, dadurch, dafs die bei der Vereinigung entstehende Hitze für Glasgefäfse zu hoch ist, so schreibt Magnus vor, den Phosphor mit Kalium unter Steinöl zusammenzuschmelzen, wodurch, unter zwar heftigem Aufkochen des Oels, das Phosphorkalium in Gestalt einer dunkelgelben, aufgeschwollenen Masse erhalten wird. Es enthält dann jedoch auch Bestandtheile vom Steinöl, und gibt bei der Zersetzung mit Wasser einen durch etwas Kohle verunreinigten Phosphorwasserstoff.

Phosphor-Feuerzeuge.

E. Benedix *) gibt ein neues Phosphorgemisch zu Phosphor-Feuerzeugen an. Man mengt mit einander 1 Th. trockne Kork-Feilspähne, 1 Th. gelbes Wachs, 8 Th. gewöhnliches unrectificirtes Steinöl und 4 Th. Phosphor, bei einer Temperatur, wobei der Phosphor geschmolzen ist, und setzt das Vermengen fort, bis letzterer wieder erstarrt ist. Durch die feine Vertheilung entzündet sich dann der Phosphor, wenn etwas von der Masse mit einem Schwefelhölzchen herausgenommen wird; geschieht es nicht

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 129.

sogleich, so braucht man nur darauf zu hauchen, um die Entzündung zu bewirken. Natürlicherweise beruht hier die leichte Entzündlichkeit einzig und allein auf der feinen und gleichförmigen Vertheilung des Phosphors.

Brom. Reagens darauf.

Brandes *) hat den Grad der Empfindlichkeit einiger Reagentien auf Brom untersucht. Eine Auflösung von einem Gran Bromkalium in 2000 Gran Wasser, mit Chlorgas oder ein wenig starkem Chlorwasser versetzt, wurde gelb, und ein wenig Aether schied eine orangegelbe Lösung von Brom in Aether ab. Bei 4000 Gran Wasser wurde die Flüssigkeit durch Chlor zwar gelb, allein Aether zeigte keine Reaction mehr. Eine Auflösung von 1 Gran Bromkalium in 400 Gran Wasser, mit etwas Stärke vermischt und mit Chlor versetzt, färbt die Stärke deutlich orange; bei 800 Gran Wasser wurde sie nur schwach gelb. Zur Vergleichung mit dem Verhalten des Jods unter gleichen Umständen gibt Brandes an, daſs eine Auflösung von 1 Gran Jodkalium in 2000 Gran Wasser durch Chlor braun, und bei 5000 Gran Wasser noch deutlich gelb werde. Dabei überwiege die Reaction des Jods auf Stärke so sehr die des Broms, daſs in einer gemischten Auflösung von $\frac{1}{16}$ Gran Jodkalium und 2 Gran Bromkalium in 500 Gran Wasser, die Stärke bei Zusatz von Chlor rein blau werde.

Trennung von Chlor und Brom.

Serullas **) hat gefunden, daſs, wenn Brom mit Chlor verbunden ist, man sie sehr scharf durch Aether von einander trennen kann. Man sättigt in dieser Absicht die Verbindung mit Chlor, so daſs sie letzteres im Ueberschuſs enthält, und schüttelt

*) A. a. O. I. 482.

**) Annal. de Chim. et de Phys. XLV. 190.

dann die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Aether, welcher die Verbindung von Chlor mit Brom auszieht, während sich ein Theil des Chlors in Chlorwasserstoffsäure verwandelt, die in der Flüssigkeit bleibt. Letztere läfst man ab und schüttelt den Aether nach einander mit kleinen Antheilen Wassers. So lange er noch Chlor enthält, bildet sich Chlorwasserstoffsäure und keine Spur von Bromwasserstoffsäure. Ob sich die letztere bilde, entdeckt man durch Zusatz von ein wenig Chlorwasser, welches dieselbe zersetzt und das Wasser rothgelb färbt. Indessen darf man nachher den bromhaltigen Aether nicht lange in Berührung mit Wasser stehen lassen, weil dieses sonst Brom als Bromwasserstoffsäure auszieht, obgleich Chlorbrom für sich allein von Wasser nicht zersetzt wird. Hat man Gemenge von Bromür mit Chlorür, so destillirt man sie mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, und behandelt hernach das Destillat mit Wasser und Aether. Auf analoge Weise ist weit weniger gut Chlor von Jod zu trennen. Ist die Flüssigkeit vor dem Schütteln mit Aether sehr verdünnt, so enthält der Aether ein mit Jod übersättigtes Chlor, und die Flüssigkeit ein Gemenge von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Jod. Chlorjod. Es ist lange bekannt gewesen, dafs sich Chlor und Jod mit einander vereinigen, allein mit Bestimmtheit kennt man noch nicht mehr als die Verbindungsstufe, in welcher 1 Atom Jod mit 5 Atomen Chlor verbunden ist, d. h. diejenige, welche durch Wasser gerade in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Indessen weifs man auch, dafs diese in grofser Menge Jod auflöst, dafs folglich eine oder mehrere niedrigere Verbindungsstufen existiren, die man jedoch bis jetzt nicht auf einen bestimmten Ver-

bindungspunkt gebracht hat. Dieser Gegenstand ist nun von Serullas *) einer näheren Prüfung unterworfen worden. Er fand, dafs Chlorjod, selbst in vielem Wasser aufgelöst, aus dieser Auflösung durch Zumischung einer hinlänglichen Menge concentrirter Schwefelsäure gefällt werden kann; ferner dafs wenn Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure in gehörigem Verhältnisse mit Wasser vermischt werden, Schwefelsäure daraus Chlorjod niederschlägt. Selbst wenn pulverförmige Jodsäure in eine Atmosphäre von Salzsäuregas gebracht wird, bildet sich Chlorjod und Wasser, welches sich mit Salzsäuregas sättigt. Da das Gemische von Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, die beide an sich farblos sind, nach der Auflösung in Wasser, gleich einer Auflösung von Chlorjod, gelb ist, und da das aus Wasser durch Schwefelsäure niedergeschlagene Chlorjod sich beim Erwärmen wieder mit gelber Farbe in der Flüssigkeit auflöst, und beim Erkalten wieder abscheidet, so hält hierdurch Serullas die Frage für entschieden, dafs das Chlorjod unzersetzt in Wasser aufgelöst enthalten sei. — Diese Untersuchung hat eine andere von Seiten Dumas's veranlafst, unter dem Titel: *Sur la théorie des Chlorures* **), in der er die Beweise beleuchtet, die man für die Existenz wasserstoffsaurer Salze angegeben hat, und die nach ihm sind: 1) dafs der Salmiak nothwendig Chlorwasserstoffsäure enthalten müsse; diefs beweise aber nichts, da das Ammoniak, in Ansehung seiner eigenthümlichen Natur, mit den Oxyden zu vergleichen sei. 2) Der von Chevreul angeführte Grund, dafs die wasserstoffsauren Salze färbender Basen die ge-

---

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 208.

**) A. a. O. XLIV. 263.

wöhnliche Farbe der Sauerstoffsalze dieser Basen haben, während die wasserfreien Chlorüre eine andere Farbe besitzen. Dieser Umstand sei, sagt er, nicht von der Natur, daſs er überzeugen könne, da er auf einer Art von Characteren beruhe, deren Ursachen zu verborgen seien, als daſs sich ihr Werth bestimmen lieſse. Nach dieser oberflächlichen Widerlegung erklärt er, daſs wiewohl schon einige Chemiker ihre Meinung *für* die unveränderte Auflösung der Chlorüre in Wasser und *gegen* die Existenz der chlorwasserstoffsauren Salze ausgesprochen hätten, sie dazu doch nicht (um seine eignen Worte zu gebrauchen) »des raisons positives à faire valoir« gehabt hätten. Dumas findet jedoch, daſs diese Frage positiv zu entscheiden sei (peut être tranchée) durch folgenden Versuch: Man löse eine mit Chlor nicht vollständig gesättigte Verbindung von Chlor und Jod (souschlorure d'iode) in Wasser auf; man erhält dadurch eine braune Flüssigkeit von dunkler Farbe, welche, mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Aether geschüttelt, Chlorjod an den Aether abtritt, der sich dadurch braun färbt, und nach dessen Verdunstung Chlorjod zurückbleibt, welches folglich nicht vom Wasser zersetzt gewesen sei. Auf dieselbe Weise nehme Aether Chlorgold, Chloreisen u. a. aus ihrer Verbindung mit Wasser auf. Dumas scheint es hierbei nicht eingefallen zu sein, daſs diese Angaben nicht mehr beweisen, als diejenigen, welche man schon vor ihm angeführt hatte, und daſs derjenige, welcher sich vornimmt, die Existenz wasserstoffsaurer Salze zu vertheidigen, erklären kann, daſs die Verwandtschaft des Aethers zu jenen Chlorüren die Zersetzung des wasserstoffsauren Salzes und die Bildung von Wasser disponirt, ohne daſs für seine Gegner der Beweis möglich wäre, daſs dieſs dabei

nicht statt finde. Es dürfte bei dieser Gelegenheit erinnert werden, dafs die schon vor Dumas gegen die Existenz wasserstoffsaurer Salze angeführten Gründe weit bindender waren, als die von ihm genannten; z. B. dafs eine Auflösung von Chlornatrium, die nach jener Ansicht eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Natron wäre, bei der gewöhnlichen Lufttemperatur, in Folge der Tension des Wassers, allmählig wieder zu Chlornatrium eintrocknet, wobei man wohl nicht sagen könnte, im Fall es ein chlorwasserstoffsaures Natron gäbe, dafs der Wasserstoff der Säure und der Sauerstoff des Alkali's Abdunstungsvermögen oder Tension wie Wasser besitzen, noch ehe sie zu solchem verbunden sind. Wollte man aber auch die Möglichkeit dieses letzteren Umstandes behaupten, so müfste doch unbedingt zugegeben werden, dafs die Tension der noch nicht mit einander vereinigten Elemente, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, weit geringer sein müsse, als die des schon gebildeten Wassers; dennoch setzt sich Chlornatrium aus einer gesättigten Lösung ab, während noch sehr viel Wasser übrig ist, dessen Tension wohl die Bildung von Wassergas auf Kosten von noch nicht verbundenem Sauerstoff und Wasserstoff verhindern müfste. Ich bin weit entfernt, auf den von Dumas zur Erforschung dieses Gegenstandes gelieferten Beitrag keinen Werth legen zu wollen; allein die Geringschätzung mufs ich tadeln, womit er die Gründe Anderer betrachtet, und den krankhaften Ehrgeiz, der in einer Frage, die schon so lange der Gegenstand des allgemeinen Forschens war, Aeufserungen wie die folgende veranlafst: »j'ai voulu établir mes droits des ce moment, afin qu'ils ne me soient pas contestés plus tard,« womit er sein Recht zu behaupten sucht, dafs er es sei, dem

hauptsächlich die Lösung der streitigen Frage gelungen wäre.

Kohlenstoff. Wirkung der Kohle auf unorganische Stoffe.

Graham *) hat mehrere recht interessante Versuche über das Absorptionsvermögen der Kohle in Betreff unorganischer Stoffe angestellt. Er nahm dazu gut ausgebranntes Beinschwarz, aus dem die Knochenerde durch Salzsäure ausgezogen, und welches nachher wieder vollkommen ausgewaschen war. Diese Kohle hinterliefs jedoch beim Einäschern $\frac{1}{12}$ ihres Gewichts Kieselerde; ein Umstand, der unbegreiflich scheint, da die Knochen keine Kieselerde enthalten **). Mit dieser Kohle schüttelte er eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd in Wasser, und nach mehrere Tage lang fortgesetzten Versuchen enthielt das Wasser zuletzt nur Spuren vom Bleisalz aufgelöst. Wurde es aber bis zu $+90°$ erhitzt, so zog es wieder viel Salz aus der Kohle aus. Halb salpetersaures Bleioxyd wurde aus seiner Auflösung so vollständig durch die Kohle niedergeschlagen, dafs nachher vermittelst Schwefelwasserstoff keine Spur mehr davon in der Flüssigkeit zu entdecken war. Dasselbe war mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall. Weinsaures Antimonoxyd-Kali wurde ebenfalls gefällt, aber nicht vollkommen. Die Kalkerde im Kalkwasser wurde vollkommen niedergeschlagen, aber weder arsenige Säure, noch schwefelsaures Kupferoxyd, wie lange sie auch mit der Kohle in Berührung gelassen wurden. Basisches schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wurde dagegen so vollständig gefällt, dafs die Farbe der Flüs-

*) Journal of Science, Litterature and Arts. Jan. to March. 1830. 120.

**) Rührt vielleicht von den Mühlsteinen her, worunter die gebrannten Knochen zu Beinschwarz gemahlen werden. W.

sigkeit verschwand, und dafs nachher das Salz durch Kochen der Kohle mit Ammoniak ausgezogen werden konnte. 1 Th. salpetersaures Silberoxyd, mit Ammoniak versetzt, wurde von 4 Th. Kohle vollständig ausgefällt. Dasselbe war mit einer Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak der Fall. 1 Th. Bleioxyd, in kaustischem Kali aufgelöst, wurde nach dem Verdünnen fast vollständig von 9 Th. Kohle ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen in einer +100° nicht übersteigenden Temperatur, fanden sich in der Kohle unzählige Partikelchen metallischen Bleies. Aus dem Versuch ist es nicht klar, ob die Reduction in der Flüssigkeit geschah, und das Alkali dadurch kohlensauer wurde, oder ob sie beim Trocknen statt fand. Letzteres scheint Graham anzunehmen, indem er sagt, dafs hiernach das Bleioxyd durch die an demselben haftende Kohle leicht zu reduciren sei. 1 Th. Jod, mittelst 15 Th. Jodkalium in Wasser gelöst, wurde von 8 Th. Kohle niedergeschlagen, ohne dafs diese nachher beim Auswaschen und Trocknen nach Jod roch; allein beim Erhitzen in einem Kolben gab sie Wasser und Jod ab, die sie jedoch beide beim Erkalten wieder aufnahm. Chlorigsaures Natron zerstört das Absorptionsvermögen der Kohle. 20 Gran Kohle zerstörten die Bleichkraft von 2 Pfund Labarraquescher desinficirender Flüssigkeit gänzlich. Chlorwasser und Kohle zusammen erhitzt, gaben Kohlensäuregas, und die Kohle verschwand. — Diese Versuche verdienen weiter ausgeführt zu werden, und könnten vielleicht auch practisch anwendbare Resultate liefern. Nach Graham's Ansicht von diesen Thatsachen ist die Verbindung der Salze mit der Kohle analog ihrer Verbindung mit Wasser zu betrachten, und beides an sich mechanische Erschei-

nungen. Dieser Schluſs ist schon zum Voraus aus dem gleichen Verhalten der Kohle und des Wassers zu Gasen gezogen, und mag vielleicht richtig sein. Diese Versuche scheinen auch einen Wink für die Theorie der Beitzen in der Färberei zu geben, wo das Zeug die Stelle der Kohle vertritt.

Freiwillige Entzündung von Kohlenpulver.

In Frankreich hat man auf den Pulverfabriken schon mehrere Male die Erfahrung gemacht, daſs sich gepulverte Kohle nach einiger Zeit von selbst entzündet hatte und in volle Gluth gerathen war *). Dieſs veranlaſste eine Untersuchung, aus der hervorging, daſs die Ursache dieser Entzündung in der Temperatur-Erhöhung lag, welche in Folge der Aufsaugung von Gasen durch die Kohle entstand. Die Entzündung trat daher stets ein, wenn die Pulverisirung bald nach beendigter Verkohlung vorgenommen, und gröſsere Massen von gepulverter Kohle angesammelt wurden. Geschah z. B. das Pulverisiren 24 bis 30 Stunden nach der Verkohlung, und wurde das feine Pulver in Massen von 80 bis 100 Pfund in Tonnen aufbewahrt, so stieg die Temperatur unaufhörlich darin, bis sie nach 6 bis 10 Stunden in der Mitte und einige Zoll tief unter der Oberfläche so hoch geworden war, daſs sich die Kohle entzündete. In Massen von 30 bis 35 Pfund konnte sich die Temperatur niemals bis zur Entzündung erhöhen. Geschah das Pulverisiren erst 5 bis 6 Tage nach beendigter Verkohlung, nachdem sich die Kohle bereits mit Luft gesättigt hatte, so fand keine Entzündung statt, wiewohl sich doch die Masse stets etwas erwärmte. Die Gegenwart sowohl von Schwefel als von Salpeter vermindert das Aufsau-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 73.

gungsvermögen der Kohle für Luft, und verhindert dadurch die Entzündung.

Cyan, Umwandlung in Azulminsäure.

Im letzten Jahresb., p. 72., führte ich Johnston's Angabe an, dafs die Masse, welche sich bei der freiwilligen Zersetzung von Blausäure oder von Cyanammonium bildet, Cyan in fester Form sei. Nach der Untersuchung von Boullay d. J. *) ist diese Substanz etwas Anderes. Er nennt sie Azulminsäure, von Azot und Ulmin, weil sie Stickstoff enthält und dem Moder (Ulmin) gleicht. Er fand, dafs sie bei der Verbrennung Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältnifs wie 5:2 liefere, und berechnet die Zusammensetzung aus der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Cyanammonium und diese Substanz, die hiernach N^2C^5H wäre, welchem Resultat jedoch alle Zuverlässigkeit mangelt. Da er fand, dafs sich diese Substanz mit Basen verbindet, so nahm er daraus Veranlassung, sie Säure zu nennen. Dabei behauptet er, dafs die moderähnliche Substanz, die sich bei der Auflösung von Roheisen in Salpetersäure bildet, ganz dasselbe sei, und glaubt, dafs der künstliche Gerbstoff aus einer Verbindung dieser Substanz mit Salpetersäure bestehe. Es ist schwer einzusehen, wie Untersuchungen von so oberflächlicher Natur durch den Druck bekannt gemacht werden können.

Bestandtheile der Atmosphäre. Kohlensäuregas.

De Saussure hat seine Versuche über die Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Luft fortgesetzt (Jahresb. 1830, p. 81.), und davon eine ausführliche Beschreibung mitgetheilt **). Die Resultate sind im Ganzen die früheren, nur ist der absolute Kohlensäure-Gehalt ungefähr um 6 Procent

---

*) A. a. O. XLIII. 282.

**) A. a. O. XLIV. 1.

geringer angegeben, als in den früher angeführten Zahlen. Die Ursache davon ist in der Beschreibung der Methode, mit Barytwasser den Kohlensäuregehalt zu bestimmen, detaillirt aus einander gesetzt. So hatte er nun gefunden, daſs der kohlensaure Baryt, der in seinen mit Luft gefüllten Ballonen gefällt wurde, niemals rein war, sondern 5 bis 9 Procent Unreinigkeiten enthielt, die von dem Kitt herrührten, womit die Messingfassung auf den Hals der Ballone festgekittet war. Dieser Umstand hätte jedoch absolut vermieden werden müssen, denn es muſste dadurch ein Harzbaryt gefällt werden, der dann für kohlensauren Baryt genommen wurde. Ferner, da er den Kohlensäuregehalt aus der Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmte, den er erhielt, indem er den auf der innern Seite des Glases sitzenden kohlensauren Baryt, nebst dem aus der Flüssigkeit gefällten in Salzsäure auflöste und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron fällte (Schwefelsäure wäre gewiſs besser gewesen, wodurch das Auswaschen überflüssig geworden wäre, da der Niederschlag stets auf einer Porzellanschaale getrocknet wurde, auf welcher die Säuren leicht hätten abgeraucht werden können), so gab ihm die Rechnung das entsprechende Gewicht Kohlensäuregas um $1\frac{1}{2}$ Procent zu geringe, aus dem Grunde, weil er keine Analyse vom kohlensauren Baryt angegeben findet, die mehr als 22 Procent Kohlensäure gegeben hätte, wiewohl er von der anderen Seite fand, daſs wenn ein künstlich gemachtes Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas in bekanntem Verhältniſs, 8 Tage lange, 15 mal täglich, mit Barytwasser geschüttelt wurde, er doch auf diese Weise von 29 Th. Kohlensäuregas nicht mehr als $28\frac{1}{2}$ erhalten konnte, d. h. gerade ungefähr

dem entsprechend, was seine Rechnung zu wenig gab. Allein diese Bemerkungen, wenn sie auch nicht ganz ungegründet sind, verringern doch auf keine Weise den Werth von De Saussure's rühmlicher und vortrefflicher Arbeit, deren Verdienst um so gröfser ist, da sie so beschwerlich und zeitraubend war, und da die Resultate, die durch diese Untersuchung erlangt werden sollten, keine absolute Bestimmung der Quantität des Kohlensäuregases, sondern nur eine Bestimmung ihrer Veränderlichkeiten bezweckten, in welcher Absicht die angewandte Methode alle nöthige Schärfe zu haben scheint. Wiewohl die Resultate dieser Arbeit schon zum Theil im Jahresb. 1830 an der angeführten Stelle enthalten sind, so werde ich sie doch noch einmal zusammengestellt anführen:

10000 Volumtheile atmosphärischer Luft enthalten nach einer Mittelzahl 4,15 Th. Kohlensäuregas. 5,74 war das Maximum und 3,15 das Minimum in der Gegend von De Saussure's Landgut Chambeisy bei Genf. Regen vermindert den Kohlensäuregehalt der Luft; allein es ist nicht unmittelbar das Herunterfallen des Regens, was hier einwirkt, sondern die Wirkung ist mittelbar und beruht darauf, dafs sich bei Durchnässung der Erde der Kohlensäuregehalt der Luft vermindert, und beim Austrocknen vermehrt. Darum ist ein Platzregen, in Folge dessen das Ombrometer stark gefüllt wird, zuweilen ganz ohne Wirkung, während bei derselben Wassermenge, wenn sie sich bei einem anhaltenden Landregen ansammelt, eine bedeutende Veränderung beobachtet wird. Während eines trocknen Winters mit Frost und trockner Erde ist der Kohlensäuregasgehalt gröfser, bei Thauwetter geringer. De Saussure fand ihn im Februar zwischen 4,52 und 3,66 variiren; es

ist diefs natürlicherweise nur ein Beispiel und die Veränderlichkeit niemals constant. Ueber grofsen Seen ist der Kohlensäuregehalt geringer, als über dem Lande. Die Abweichung kann bis zu 0,5 auf 10000 gehen, und war nach einer Mittelzahl von 18 vergleichenden Versuchen 0,21, nähmlich bei Vergleichung der Luft über dem Genfersee mit der Luft von dem wenig entfernt davon liegenden Chambeisy. Natürlicherweise ist die Verschiedenheit am gröfsten bei ruhigem Wetter. In der Stadt Genf fand De Saussure den Kohlensäuregehalt der Luft, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen zwischen Genf und seinem Landgut, um 0,31 Th. auf 10000 Th. Luft vermehrt; aus theoretischen Gründen dürfte auch ein gröfserer Gehalt an viel bewohnten Stellen vermuthet werden. Auf den in dieser Gegend befindlichen sehr hohen Bergen fand er den Kohlensäuregehalt gröfser als auf dem flachen Lande, und auf Bergen wenig verschieden bei Tage und bei Nacht, während er dagegen in der Ebene so variirt, dafs er in der Nacht, nach einer Mittelzahl von 15 vergleichenden Versuchen, um 0,34 Th., auf 10000 Th. Luft, gröfser ist, als bei Tage. Die Veränderung geschieht gewöhnlich in den ersten Stunden nach Sonnen-Aufgang, und Nachmittags zwischen 4 und 8 Uhr für die Breite von Genf. Zwischen 9 Uhr Morgens und 3 Nachmittags ist der Kohlensäuregehalt so wenig veränderlich, dafs die gefundenen Verschiedenheiten wohl nur Beobachtungsfehler sein mögen. Auch bei feuchter Witterung ist der Kohlensäuregehalt in der Nacht gröfser. Stürme, indem sie dazu beitragen die kohsensäurehaltigere Luft der höheren Regionen mit der der unteren zu vermischen, tragen dazu bei, den Kohlensäuregehalt zu vermehren; jedoch ist der Un-

Unterschied meist nicht grofs und ist nur aus zahlreichen Beobachtungen zu ersehen. Als Mittelzahl von 17 Vergleichungen fand De Saussure auf 10000 Th. Luft, 0,22 Kohlensäuregas, bei stürmischer Luft mehr als bei ruhiger. Stürme verhindern auch, dafs der Kohlensäuregehalt zwischen Tag und Nacht bedeutend verschieden werde. Was die Ursachen betrifft, welche diese Veränderungen in dem Kohlensäuregehalt der Luft veranlassen können, so ist es klar, dafs sie zum Theil von der Vegetation und von der veränderlichen Temperatur und Feuchtigkeit der Erde herrühren, indem die Dammerde unaufhörlich zersetzt wird, und darnach zuweilen mehr, zuweilen weniger Kohlensäuregas liefert; allein De Saussure findet doch diese Ursachen für nicht zureichend, und glaubt, dafs man erst dann den ganzen Grund dieser Veränderlichkeiten einsehe, wenn man dazu den Einflufs rechnete, welchen die Luftelectricität auf das Kohlensäuregas ausübe. Diesen nicht so ganz klaren Zusatz versucht er durch Anführung folgender Versuche begreiflich zu machen: Wird reines Wasserstoffgas mit kohlensäurefreier atmosphärischer Luft gemengt und durch den electrischen Funken entzündet, so erhält man nach der Verbrennung von 2000 Volumtheilen Luft ungefähr 1 Th., oder genauer 0,94 Kohlensäuregas. Diefs beweise, dafs die Luft eine brennbare kohlenhaltige Gasart enthalte, was sich in einer Menge sorgfältig wiederholter Versuche bestätigt habe. Diese Gasart könne aber wohl nur Kohlenoxydgas sein, von dem man wüfste, dafs es durch zersetzende Einwirkung electrischer Funken auf Kohlensäuregas gebildet werden könne. Hieraus schliefst De Saussure, dafs in Folge einer Scintillation, die bei trockner Witterung zwischen unsichtbaren, in der Luft schwe-

benden Theilchen (des molécules imperceptibles) wohl denkbar sei, wahrscheinlich das Kohlensäuregas in Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas zerlegt werde; — eine Hypothese, die wir auf sich beruhen lassen müssen.

Wasser. Tension des Wassergases in der Luft.

Bekanntlich ist es Gay-Lussac auf eine sehr interessante Weise geglückt, die Grade von De Saussure's Haarhygrometer in Ausdrücke der wirklichen Tension des Wassergases zu verwandeln. Dieſs ist schon ein Element der Hygrometrie in unseren Lehrbüchern. Neuerlich hat Melloni *) über denselben Gegenstand Versuche angestellt, allein auf eine andere Weise; statt nähmlich das Hygrometer in einen Raum neben Salzlösungen von einer bestimmten Tension einzuschlieſsen, schloſs er dasselbe in einen luftleeren, aber mit Wassergas gesättigten Raum ein, welcher durch eine besondere Vorrichtung, deren klare Beschreibung hier nicht wohl möglich ist, beliebig in bestimmtem Grade erweitert werden konnte, so daſs sich das Wassergas ebenfalls ausdehnte und die Veränderung seiner Tension nach der Gröſse der Ausdehnung bestimmt, und mit den Angaben dreier, in dem luftleeren Raume befindlicher Hygrometerhaare verglichen werden konnte. Das Princip dieser Bestimmungen ist mathematisch scharf, allein die Möglichkeit seiner Anwendung ist der Geschicklichkeit des Operirenden weit mehr unterworfen, als es bei der von Gay-Lussac gebrauchten Methode der Fall ist, weshalb auch Melloni's Resultate, nach meiner Ansicht, nicht dasselbe Vertrauen verdienen, wie die von Gay-Lussac. Indessen mögen sie hier zur Vergleichung neben einander gestellt werden.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 39.

Haarhygrometer.	Gay-Lussac.	Melloni.
100	100,00	100,00
95	89,06	90,76
90	79,09	83,11
85	69,59	76,50
80	61,22	68,86
75	53,76	62,00
70	47,19	55,58
65	41,42	49,63
60	36,28	44,00
55	31,76	39,10
50	27,79	34,62
45	24,13	29,84
40	20,17	25,99
35	17,68	23,76
30	14,78	18,97
25	12,05	16,37
20	9,45	11,74
15	6,96	8,33
10	4,57	5,02
5	2,25	2,56
0	0,00	0,00

Neues Hygrometer.

Brunner *) hat einen hygrometrischen Apparat angegeben, der wegen der Sicherheit seiner Resultate und der Leichtigkeit in der Ausführung wenig zu wünschen übrig läfst. Er besteht darin, dafs man eine abgemessene Quantität Luft mit einer gewissen Langsamkeit durch eine Glasröhre saugen läfst, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest enthält, und die man vor und nach dem Versuch wiegt. Zur Bestimmung des Luftvolums hat man einen Behälter, der zum Beispiel 13000 Grammen (oder 26 Pfund) Wasser fafst. Oben hat er eine

*) Poggendorff's Annal. XX. 274.

Oeffnung, in welche die Röhre eingesetzt, und unten einen Hahn, durch den das Wasser herausgelassen wird. Wenn es mit einer solchen Schnelligkeit ausfliefst, dafs jene Quantität in 10 Minuten ausgeflossen ist, so ist diefs gerade recht. Will man nicht die ganze Menge ausfliefsen lassen, so kann man das Ausfliefsende in einem graduirten Gefäfs auffangen. Brunner glaubt, dafs Chlorcalcium dem Zwecke nicht so gut entspreche, wie Schwefelsäure. Ich bin überzeugt, dafs geschmolzenes Chlorcalcium, als gröbliches, von allem Staube abgesiebtes Pulver angewendet, die Schwefelsäure übertreffen wird, zumal da es, ohne erneuert zu werden, viel öfter als Schwefelsäure angewendet werden kann.

Destillation von Wasser.

Gueranger *) bemerkt, dafs wenn man bei der Destillation von Brunnenwasser, um ein kohlensäurefreies Wasser zu bekommen, genöthigt ist, das erste $\frac{1}{6}$ des Destillats wegzuschütten, man diesem vorbeugen kann, wenn man vor der Destillation in die Destillirblase etwas Kalbmilch schüttet. Dieser Zusatz kann aufserdem noch einem Uebelstand zuvorkommen, nähmlich einem Salzsäuregehalt im Wasser, der, wenn kein Kalk zugesetzt ist, durch die zuletzt erfolgende Zersetzung von Chlormagnesium entstehen kann.

Specifisches Gewicht des Eises.

Osann **) hat das spec. Gewicht des Eises bei 0° bestimmt und dasselbe, nach einer Mittelzahl von 10 Wägungen, wovon 0,9198 das niedrigste, und 0,9352 das höchste spec. Gew. war, zu 0,9268 gefunden. Als Gegenprobe seiner Wägung fand er, dafs in einem Terpenthinöl von 0° Temperatur, und

*) Journal de Chimie médicale etc. VI. 679.

**) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorologie. I. 95.

dabei von 0,9313 specifisch. Gewicht, ein Eisstück schwamm, so dafs es die Oberfläche des Terpenthinöls berührte, und also sein spec. Gewicht nicht über 0,93 sein konnte.

Salpetersäure. Bereitung und Wassergehalt.

Die Zersetzung, welche die Salpetersäure bei ihrer Bereitung durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure erleidet, hat einen gewissen Grad von Unsicherheit über den Vorgang bei dieser Bereitung verursacht, und es schien, als bestände die Ursache dieses Verhaltens darin, dafs die Salpetersäure in ihrer concentrirtesten Form mehr Wasser bedürfe, als die Schwefelsäure an sie abgeben kann, d. h. dafs eine wasserhaltige Salpetersäure, worin der Sauerstoff der Säure zu dem des Wassers = 5:1 wäre, nicht existire, weshalb der Theil der Säure, der das nöthige Wasser nicht vorfände, unter Verlust von Sauerstoffgas auf eine niedrigere Oxydationsstufe zurückgehe, und als solche die Stelle des Wassers bei einem anderen Theil wasserfreier Salpetersäure ersetze. Diese Ansicht schien durch Phillip's Untersuchungen (Jahresb. 1829, p. 99.) vollkommen bestätigt zu werden, indem dadurch erwiesen wurde, dafs man die möglichst stärkste Säure erhält, wenn man den Salpeter genau mit der Quantität concentrirter Schwefelsäure destillirt, welche zur Bildung von zweifach schwefelsaurem Kali erforderlich ist; die Salpetersäure enthält dann $\frac{3}{4}$ vom Wasser der angewandten Schwefelsäure, während $\frac{1}{4}$ in dem sauren Salz zurückbleibt, und sich also in der wasserhaltigen Säure der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure = $1\frac{1}{2}$:5 verhält. Dieses Verhalten ist später von Mitscherlich näher untersucht und mit der vorhergehenden Ansicht nicht übereinstimmend gefunden worden *). Er hat gezeigt, dafs

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

saures schwefelsaures Kali und Salpeter, selbst wenn man, zur Bildung von wasserhaltiger Salpetersäure, Wasser zusetzt, sich gegenseitig nicht eher zersetzen, als bis die Masse + 220° erlangt hat, wo dann das zugesetzte Wasser schon wieder abdestillirt ist, mit Ausnahme dessen, welches vom sauren schwefelsauren Kali chemisch zurückgehalten wird, und welches gerade hinreichend ist für die Säure in der Quantität Salpeter, die davon zersetzt werden kann. Wird nun die Hitze vermehrt, so geht die Zersetzung des Salpeters vor sich, allein die Säure wird rothbraun und rauchend, und es entwickelt sich Sauerstoffgas, aus dem Grunde, weil bei der hohen Temperatur, welche zur gegenseitigen Zersetzung der beiden Salze erforderlich ist, auch die wasserhaltige Salpetersäure zersetzt wird. Wird Salpeter mit gerade so viel Schwefelsäure zersetzt, als zur Sättigung des Kali's nöthig ist, so destillirt schon bei einer Temperatur von 150° die Hälfte der Salpetersäure über, und der Rückstand ist alsdann in ein Gemenge von saurem schwefelsauren Kali mit chemisch gebundenem Wasser und Salpeter verwandelt, und nun treten die vorher erwähnten Erscheinungen ein. Wenn man dagegen, wie schon Phillips vorschrieb, die doppelte Menge Schwefelsäure anwendet, d. h. eine solche, die mit dem Kali des Salpeters zweifach schwefelsaures Kali bildet, so geht die Destillation rasch und leicht vor sich, die Temperatur steigt nicht über + 125°, und die, schon von Anfang an teigige Masse wird nicht flüssig. Ist der Salpeter rein und trocken, und die Schwefelsäure richtig concentrirt, so erhält man fast farblose Salpetersäure von 1,522 spec. Gewicht bei + 12°,5. Diese Säure enthält, nach einem von Mitscherlich besonders darüber angestellten Versuch, 86,17 Procent Salpetersäure,

also 13,83 Procent Wasser, was aber etwas weniger ist als 1 Atom Wasser auf 1 Atom Säure, in welchem Fall der Wassergehalt 14.25 wäre. Wird sie destillirt, so geht zuerst eine Portion noch weniger wasserhaltiger Säure über, deren spec. Gewicht 1,54, und Säuregehalt 88,82 ist; sie ist aber gelb, und das Wasser ist darin durch eine niedrigere Oxydationsstufe vom Stickstoff ersetzt. Der Rückstand in der Retorte hat alsdann 1,521 spec. Gewicht, und ist wasserhaltige Salpetersäure in demselben Sättigungsgrad, der bei anderen Säuren gewöhnlich ist, $=\dot{H}\ddot{N}$. Die Säure von 1,522 spec. Gewicht ist farblos und kocht bei + 86°, wird aber dabei leicht zersetzt und gibt ein gelbes Destillat. Eisen und Zinn werden selbst im Kochen nicht davon aufgelöst, Zink aber heftig davon angegriffen. Wird sie mit concentrirten Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd oder salpetersaurem Kalk vermischt, so verdrängt sie diese Salze aus ihrer Lösung, und schlägt sie in Gestalt krystallinischer Pulver nieder. Dalton gab an, dafs wenn Salpetersäure mit so viel Wasser verdünnt werde, dafs sie ein spec. Gewicht von 1,42 bekommt, ihr Kochpunkt +120° werde, und dafs er niedriger falle, wenn man die Säure entweder darüber oder nicht ganz so weit verdünne. Mitscherlich findet dagegen, dafs die Säure bei 1,40 spec. Gewicht den höchsten Kochpunkt hat, der dann zwischen 120,5 und 121 fällt. Diese Säure, die 44 Procent Wasser enthält, destillirt ganz unverändert über. Sie besteht aus 4 At. Wasser und 1 At. Säure. Um bei der Destillation der Salpetersäure die gröfste Ausbeute zu bekommen, sucht man diese Verbindung hervorzubringen; man erhält sie, wenn man 100 Th. reinen Salpeter, 96,8 Th. concentrirte Schwefelsäure und 40,5 Th. Wasser zu-

sammen destillirt (die genaue Menge ist unsicher in Betracht des zuweilen unsichern Wassergehalts der Schwefelsäure). Wenn sich rothe Dämpfe zeigen, ist die Destillation beendigt, und in der Retorte ist die Temperatur auf 132° gestiegen.

Schwefelsaure salpetrige Säure.

Gaultier de Claubry *) hat die krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure untersucht, deren Analyse durch Henry im Jahresb. 1828, p. 115., angeführt wurde. Man hielt sich in Paris nicht für völlig überzeugt, daſs sie salpetrige Säure enthalte; einige Chemiker hielten sie für eine Verbindung von Stickoxydgas und Schwefelsäure, andere vermutheten, sie könne aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Salpetersäure und salpetriger Säure bestehen.

Nach Gaultier de Claubry erhält man die krystallisirte Verbindung in Menge, wenn man in die rauchende rothe Salpetersäure schwefligsaures Gas leitet, wobei sich eine Portion Stick[illegible]s entwikkelt. Er analysirte dieselbe auf eine ga[illegible] ingeniöse Weise. Eine bestimmte Menge der Verbindung legte er auf den Boden einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, schüttete Baryumsuperoxyd darauf und goſs Wasser hinzu; hierdurch entstand schwefelsaurer und salpetersaurer Baryt, da der frei gewordene Sauerstoff mehr als hinreichend war, die salpetrige Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Es war nun leicht, diese Salze zu trennen und ihre Menge zu bestimmen. Zur Bestimmung des Wassergehalts erhitzte er die Krystalle der Doppelsäure mit reiner Talkerde, und leitete dabei Sauerstoffgas darüber, während das sich abscheidende Wasser in Chlor-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 224.

calcium aufgefangen wurde. Das Resultat der Analyse war folgendes:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Schwefelsäure	65,59	5	64,08
Salpetrige Säure	23,83	2	24,42
Wasser	10,45	4	11,50

Wiewohl die analytische Methode ganz gut ausgedacht ist, so würde doch Alles diefs noch kein entscheidender Beweis sein, dafs die Säure nur Schwefelsäure und salpetrige Säure enthält, wenn nach dem, was schon vorher darüber bekannt war, gültige Gründe zum Zweifel vorhanden wären. Auch aus den relativen Quantitäten zwischen den Bestandtheilen geht keine wahrscheinlichere Verbindungsweise hervor, als die, welche aus Henry's Analyse folgt, nach der $\dddot{S}^5\dddot{\bar{N}}+5\dot{\bar{H}}$ gefunden wurde. Die einzige wahrscheinliche Formel, die aus der angeführten Analyse zu entnehmen ist, wäre $\dddot{\bar{N}}^2\dddot{S}+4\dot{\bar{H}}\dddot{S}$. Es möchte also wohl am besten sein, die Zusammensetzung dieses Körpers vorläufig für noch nicht definitiv ausgemacht zu halten.

Entdeckung kleiner Mengen Phosphorsäure vor dem Löthrohr.

Nach Erdmann *) gibt folgende Methode, die Phosphorsäure vor'm Löthrohr zu entdecken, noch da deutliche Reaction, wo die Reduction mit Eisen und Borsäure fehlgeschlagen ist. Die Probe wird zu Pulver gerieben, je feiner, je besser. Das umgebogene Ende eines Platindraths wird zuerst in Schwefelsäure und dann in das Pulver getaucht, welches nun im Dunkeln vor der Spitze der Löthrohrflamme erhitzt wird, durch deren erste Einwirkung eine grüngefärbte Flamme hinter der Probe hervorgebracht wird. Geschieht diefs nicht, so schmilzt man die Probe auf dem Drath fest, taucht sie noch-

*) Jahrb. der Chim. u. Ph. 1830. 70.

mals in Schwefelsäure und erhitzt auf gleiche Weise, wo dann die grüne Farbe sicher zum Vorschein kommt, wenn die Probe Phosphorsäure enthielt. Enthält sie nur wenig davon, so muſs der Versuch nothwendig im Dunkeln gemacht werden, weil die Farbe, wenn sie schwach ist, beim Tageslicht nicht bemerkt wird. Dadurch kann jedoch ein Irrthum entstehen, daſs die Probe Borsäure enthält; alsdann aber wird die grüne Färbung stärker durch Turner's Fluſs (Fluſsspath und saures schwefelsaures Kali), der nicht auf phosphorsaure Verbindungen einwirkt.

Oxychlorsäure und Chlorsäure.

Ueber die Chlorsäure und Oxychlorsäure sind von Serullas einige Untersuchungen angestellt worden *). Derselbe fand, daſs die aus chlorsaurem Baryt durch Schwefelsäure abgeschiedene Chlorsäure von derselben Beschaffenheit ist, wie die aus chlorsaurem Kali vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhaltene, daſs also die von Davy angenommene Verbindung von Chlorsäure und Schwefelsäure nicht existirt. Hierüber äuſsert jedoch Serullas nur, daſs die nach beiden Methoden dargestellte Säure identisch sei, ohne daſs er die Thatsachen angibt, durch welche er Davy's auf Versuche gestützte Angabe fehlerhaft gefunden hat. Aber es ist nicht zu vermuthen, daſs Davy so leicht zu Werke gegangen sei, daſs seine Angaben ganz ohne Grund wären; und daher ist seine Angabe nicht eher für unrichtig zu erklären, als bis man beweisen wird, auf welche Weise er sich geirrt hat. Serullas fand ferner, daſs bei der Destillation von Chlorsäure zuerst Wasser übergeht, und alsdann, wenn die Säure einen höheren Concentrationsgrad erlangt hat, Chlorgas und Sauerstoffgas, worauf in der Retorte eine dicke Flüs-

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 270.

sigkeit bleibt, die bei verstärkter Hitze wie Schwefelsäure unverändert überdestillirt. Diese Flüssigkeit ist nun Oxychlorsäure, die auf diese Weise ganz leicht in Menge, und ohne die gefährlichen Detonationen, wie sie bei der Bereitung nach Stadion's Methode oft statt finden, erhalten werden kann. Die destillirte Säure ist zuweilen anfangs schwach rosenfarbig, wahrscheinlich von etwas Mangansuperchlorid, nach dessen baldiger Abdunstung sie farblos wird. Diese Säure wird nun weder von Chlorwasserstoffsäure, noch von Alkohol zersetzt. — Es ist bekannt, daſs Stadion aus seinen Versuchen den Schluſs zog, daſs diese Säure aus 2 At. Chlor und 7 At. Sauerstoff bestehe; er berechnete dieſs daraus, daſs 100 oxychlorsaures Kali beim Glühen 44 p. C. Sauerstoff verloren. Enthielte die Säure 7 Atome Sauerstoff, so würde das Salz 46 p. C. an Gewicht verlieren. Dieſs veranlaſste mich, in meinem Lehrbuch der Chemie die Alternative zu stellen, daſs die Säure aus 2 Atom. Chlor und 6 Atom. Sauerstoff bestehen könne, wobei dann das Salz 43 p. C. verlieren müſste, welcher Zahl sich Stadion's Resultat mehr nähert als der Zahl 46. Serullas fand bei 6 verschiedenen Versuchen 46¼ p. C. Verlust, nachdem der verflüchtigte Theil des Salzes besonders aufgesammelt worden war, und in Folge dieses Resultats besteht diese Säure aus 2 Atom. Chlor und 7 Atom. Sauerstoff. Ganz dasselbe Resultat hat mir auch Mitscherlich, in Folge seiner Versuche, schon 1829 mitgetheilt, so daſs Stadion's Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure als hinlänglich bestätigt zu betrachten ist.

Jodsäure.

Serullas *) hat auch über die Jodsäure Un-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 127. 216. u. XLV. 63.

tersuchungen angestellt und zeigt, dafs sie auf mehrfache Weise rein erhalten werden könne. Bekanntlich stellte man sie früher nur dadurch dar, dafs man Jod der Einwirkung von Chloroxydgas aussetzte, was eine kostbare und wenig Ausbeute gebende Methode war. Serullas fand, dafs sie mit Hülfe stärkerer Säuren aus jodsaurem Natron erhalten werden kann, nicht aber aus jodsaurem Kali, welches dabei nur saure Salze bildet. Das jodsaure Natron wurde zuerst mit im Ueberschufs zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und, nach Abscheidung des Kieselfluornatriums, die Jodsäure durch Abdampfung erhalten. Später fand er aber, dafs man nur nöthig habe, eine Lösung von 1 Atom jodsaurem Natron mit 2 At. concentrirter Schwefelsäure durch 12 bis 15 Min. langes Kochen zu zersetzen, die Flüssigkeit dann abzudampfen, und nach einer gewissen Concentration an einer 20° bis 25° warmen Stelle stehen zu lassen, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die man mit ganz wenigem Wasser abwäscht, und dann auf Löschpapier trocken werden läfst. Diefs ist Jodsäure, die man krystallisirt erhalten kann, wenn man sie in Wasser auflöst, dem man entweder Schwefelsäure oder Salpetersäure beimischt, und diese Auflösung dann an einer warmen Stelle sich concentriren läfst. Die Jodsäure krystallisirt dabei in dem Maafse heraus, als sich die zugesetzte Säure concentrirt und eine Mutterlauge bildet, worin die Jodsäure wenig löslich ist. Sie schiefst zwar auch aus einer blofsen Lösung in Wasser an, allein um sie in regelmäfsigen Krystallen zu bekommen, mufs man die concentrirte saure Flüssigkeit abgiefsen, ehe sie über den Krystallen eintrocknet. Endlich kann man auch die Jodsäure erhalten, wenn man Chlorjod mit so

viel Chlor sättigt, daſs es fest wird, dasselbe zu Pulver reibt, und mit Aether oder wasserfreiem Alkohol vermischt, der etwas unverändertes Chlorjod und Chlorwasserstoffsäure auflöst, und Jodsäure in Gestalt eines weiſsen Pulvers zurückläſst. Die krystallisirte Jodsäure bildet sechsseitige Blätter, ist im Wasser sehr leicht löslich, ohne doch an der Luft zu zerflieſsen, ist schwer löslich in Alkohol, so daſs sie aus ihrer Auflösung davon gefällt wird, und besitzt einen eigenen, etwas jodartigen Geruch, der sich besonders beim Oeffnen der Flaschen, worin man sie aufbewahrt, zu erkennen gibt. Serullas hat nicht gefunden, daſs ihre Auflösung Gold angreift, und die Verbindungen, die sie, wie Davy zu finden glaubte, mit anderen Säuren eingehen soll, hält Serullas für einen Irrthum, aus dem Umstand entstanden, daſs andere Säuren die Jodsäure aus ihrer concentrirten Auflösung niederschlagen, aber in allen diesen Fällen ohne mit der fällenden Säure chemisch verbunden zu sein. Indessen möchte doch des berühmten Davy's Angabe nicht so ohne weitere Prüfung als unrichtig zu verwerfen sein, zumal da er bei diesen Doppelsäuren einige Eigenthümlichkeiten fand, die der reinen Jodsäure nicht angehören.

Chloroxalsäure.

Dumas *) hat eine Verbindung von Oxalsäure mit Chlorwasserstoffsäure entdeckt, die er *Chloroxalsäure* nennt. Sie entsteht, wenn concentrirte Essigsäure in einer Atmosphäre von Chlorgas einige Stunden lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Um sie rein zu bekommen, muſs das Gas im Ueberschuſs vorhanden sein. Auf ein Litre (35 Dec. C. Z.) trocknes Chlorgas darf man höchstens 0,9

*) Journal de Chimie med. VI. 659.

vollkommen concentrirte Essigsäure nehmen. Zu Ende des Versuchs bekleidet die Chloroxalsäure in breiten Blättern die innere Seite und den Boden des Gefäſses. Vermittelst getrockneter atmosphärischer Luft treibt man alsdann die Gase aus der Flasche aus. Diese bestehen aus Chlorgas und gebildetem Salzsäuregas. Die Krystalle in der Flasche löst man hierauf in Wasser auf und dunstet im luftleeren Raum ab, in welchen man Schwefelsäure und ein Gefäſs mit ungelöschtem Kalk gestellt hat. Nach dem Abdampfen erhält man die Chloroxalsäure in Krystallen, die jedoch nicht selten auch Oxalsäure enthalten; von der sie befreit werden, wenn man die Masse sogleich bei einer Temperatur von + 50°, wobei die Oxalsäure nicht flüssig wird, schmilzt und den geschmolzenen Theil abgieſst; die erstarrte Säure wird alsdann, will man sie regelmäſsig krystallisirt haben, von Neuem aufgelöst und im Vacuum abgedampft. — Diese Säure ist farblos und geruchlos, hat aber einen brennenden, gerade nicht sauren Geschmack, und färbt, wie die flüchtigen fetten Säuren, die Zunge weiſs, worauf sie einen aromatischen, etwas bittern Geschmack hinterläſst. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln von 80° und 100°. Sie schmilzt zwischen + 44° und 45°. Bei + 44° erstarrt sie nach dem Schmelzen, und krystallisirt dabei, wenn es langsam geschieht, in groſsen Rhomben. Im luftleeren Raum kocht sie bei + 200° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung, wobei sich auf die innere Seite des Gefäſses ihr Dampf als ein glänzender Reif krystallisirt absetzt. In der Luft kocht sie ungefähr bei + 300° und zersetzt sich dabei theilweise, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure und Zurücklassung von Kohle. In Wasser ist sie äuſserst leicht löslich und zerflieſst sehr

in der Luft. Ihre wäfsrige Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Auch in Aether ist sie leicht löslich, der sie durch Schütteln aus ihrer wäfsrigen Lösung aufnimmt. Nach Dumas ist ihre Zusammensetzung folgende:

Kohlenstoff	16,6	Atome	2
Wasserstoff	1,4	—	2
Chlor	48,8	—	2
Sauerstoff	33,2	—	3

Diefs könnte durch $HCl + \dddot{C}$ ausgedrückt werden. Diese Säure bildet eigene Salze. Dumas hat einige davon untersucht und gibt von ihnen an, dafs sie sehr leichtlöslich seien, dafs sie übrigens hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der französischen Akademie der Wissenschaften, in welcher dieser Gegenstand vorgetragen wurde, nicht verdienten. Was in solchen Fällen die Aufmerksamkeit interessirt, ist, sonderbar genug, eben so verschieden, wie der Geschmack verschiedener Personen. Für mich z. B. würde die Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Salze, d. h. der Sättigungscapacität dieser Säure, so wie ihr Verhalten bei der trocknen Destillation, nicht allein von gröfserer Wichtigkeit als die Kenntnifs ihrer Löslichkeit in Wasser gewesen sein, sondern mir scheint auch, so lange diese Umstände nicht bekannt sind, einer der wichtigsten Punkte in der Geschichte dieser Säure noch zu fehlen.

Cyansäure u. Cyanursäure.

Liebig und Wöhler *) haben eine Untersuchung über die Säuren des Cyans mitgetheilt, welche, in Betracht der Schwierigkeit der Arbeit und der unerwarteten Beschaffenheit der Resultate, so wie der Klarheit, die sie über einen vorher so ver-

*) Poggendorff's Annal. XX. 369.

wickelt gewesenen Gegenstand verbreitet, mit Recht als die wichtigste Arbeit zu betrachten ist, deren ich in diesem Jahresberichte zu erwähnen habe. Es ist bekannt, dafs Wöhler von seiner Seite eine Säure entdeckt hat, die von ihm zuerst Cyansäure genannt worden, späterhin aber den Nahmen cyanige Säure bekommen hat, und dafs Liebig auf der anderen Seite die Knallsäure entdeckt hat, die eine isomerische Modification der ersteren ist. Ferner ist es bekannt, dafs Serullas eine andre Säure entdeckte, die entsteht, wenn man Chlorcyan mit Wasser kocht, und welche, nach seiner Analyse, aus Cyan und doppelt so viel Sauerstoff, als die Wöhlersche enthält, zusammengesetzt ist, was eine Aenderung des Nahmens der letzteren veranlafste, indem die von Serullas entdeckte Säure den Nahmen Cyansäure bekam. Ferner ist bekanntlich von Wöhler erwiesen worden, dafs diese Säure durch längeres gelindes Erhitzen von krystallisirtem Harnstoff erhalten werden kann, wobei Ammoniak entwickelt wird, und die Cyansäure zurückbleibt, dafs aber, unter der Voraussetzung, dafs die von Prout angegebene Zusammensetzung des Harnstoffs und die Zusammensetzung der Cyansäure, so wie sie Serullas gefunden hat, die richtige sei, diese Zersetzungsweise des Harnstoffs in Ammoniak und Cyansäure nur unter der Bedingung erklärbar sei, dafs dabei zugleich Stickstoff oder Kohlenstoff frei werde, was jedoch nicht der Fall ist (vergl. Jahresb. 1831, p. 82.). Um über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, wurde die Untersuchung unternommen, deren Resultate ich nun mittheilen will.

Zuerst wurde der Fehler in der Analyse des Harnstoffs gesucht; allein nach mehreren Wiederholungen derselben, selbst mit gröfseren Mengen

von

von Harnstoff, wurde stets dasselbe Resultat erhalten, wie es Prout angegeben hat, und welches genau mit 1 Atom cyanigsaurem Ammoniak und 1 At. Wasser übereinstimmt. Bei diesen analytischen Versuchen ergab es sich ferner, dafs der Harnstoff bei seiner Umwandlung in die Serullas'sche Cyansäure nichts weiter als Ammoniak (ohne Kohlensäure), ein geringes Sublimat von cyanigsaurem Ammoniak (das noch nicht Harnstoff ist) und Cyansäure gibt. Die Existenz von cyanigsaurem Ammoniak, in der Eigenschaft von Salz, war vorher nicht bekannt gewesen, allein es ergab sich nun, dafs dieses Salz wirklich existirt, dafs es aus seinen Bestandtheilen gebildet wird, und sich sowohl in fester Form, wenn es durch Sublimation gebildet wird, als auch in Auflösung unverändert erhält, so lange diese letztere nicht in der Wärme abgedampft wird, in welchem Fall sich die Bestandtheile allmählig zu Harnstoff umsetzen, ohne dafs übrigens etwas abgeschieden wird. So lange noch etwas vom Salze übrig ist, entwickelt Kali Ammoniak daraus, was nicht mehr geschieht, sobald die Umwandlung vollständig vor sich gegangen ist. Dafs dieser Umstand nicht sogleich bei der künstlichen Bildung des Harnstoffs entdeckt wurde, hatte darin seinen Grund, dafs man den verändernden Einflufs, den hierbei das Abdampfen hatte, nicht voraussah. — Als sich der Fehler nicht in der Zusammensetzung des Harnstoffs fand, wurde er in der Cyansäure gesucht; anfangs vergebens, so lange man, auf Serullas's Analyse vertrauend, in der Säure keinen Wasserstoff vermuthete; indessen wurde doch bald bemerkt, dafs bei Verbrennung der Säure mit Kupferoxyd mehr Wasser erhalten wurde, als der blofsen Feuchtigkeit in den angewandten Materialien zugeschrieben werden konnte, und als die Menge

dieses Wassers bestimmt wurde, ergab es sich, dafs die Säure aus einer gleichen Anzahl Atome Cyan, Wasserstoff und Sauerstoff bestand. Die Analyse der Salze dieser Säure erwies ferner, dafs dieselbe 3 mal den Sauerstoff der Basis enthält, woraus also folgende Zusammensetzung abzuleiten ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Cyan ..	60,496	3	60,825
Wasserstoff	2,390	3	2,301
Sauerstoff	37,114	3	36,874

Das Atomgew. der Säure wird darnach 813,585 und ihre Zusammensetzungsformel $N^3 C^3 H^3 O^3$ *). Hierauf war es nun leicht, den Verlauf bei der Zersetzung des Harnstoffs einzusehen; denn aus 2 Atomen dieser Säure können 3 Atome wasserhaltiger cyaniger Säure gebildet werden, da 2 $N^3 C^3 H^3 O^3$ $= 3 N^2 C^2 O + 3 \dot{H}$ ist, und da der Harnstoff dieselbe Zusammensetzung wie cyanigsaures Ammoniak mit 1 At. Krystallwasser hat, so ist es folglich klar, dafs wenn das Ammoniak weggeht und das Wasser bei der Säure zurückbleibt, diese die Zusammensetzung bekommen mufs, wie sie die obige Analyse angibt.

Die hier untersuchte Säure ist demnach nicht

*) Diese Zusammensetzungsformel ist auch in so fern von Wichtigkeit, als ein neutrales Salz von dieser Säure nach der Formel $R + N^3 C^3 H^3 O^3$ zusammengesetzt ist, und daraus hervorgeht, dafs beim Stickstoff und Wasserstoff ein Volumen und ein Atom gleich sein müssen, weil, wenn es sich so verhielte, wie die englischen Chemiker ohne Ausnahme dafür halten, dafs ein Atom von jedem dieser Elemente gleich sei mit 2 Volumen, diese Säure 1½ Atom von jedem derselben enthalten würde, und nicht Salze hervorgebracht werden könnten, die nur ein Atom Basis enthielten, wenn diese nicht mehr als ein Atom Sauerstoff enthält; eine Ansicht, die sich freilich advocatorisch vertheidigen liefse durch Anführung der Formeln für die phosphorsauren und arseniksauren Salze.

mehr das, für was man sie hielt, und kann daher nicht mehr den Nahmen Cyansäure behalten; Liebig und Wöhler nennen sie darum *Cyanursäure*, von Cyan, welches als darin enthalten angenommen werden kann, und *ουρος* Urin, da sie so leicht durch Zersetzung sowohl von Harnstoff als Harnsäure zu erhalten ist. Der Nahme *Cyansäure* kommt nun wiederum derjenigen Säure zu, die ihn zuerst erhielt, und der Nahme cyanige Säure fällt, wenigstens vorläufig, aus der Wissenschaft weg. — Es konnte nun die Frage entstehen, ob nicht die Cyanursäure als wasserhaltige Cyansäure zu betrachten sei. Diese Frage beantworten die Verfasser bestimmt mit Nein, da die Cyansäure eine gröſsere Sättigungscapacität habe, so daſs dieselbe Quantität Cyan in beiden Säuren, in den cyansauren Salzen $1\frac{1}{2}$ mal so viel Basis entspreche, als in den cyanursauren. Als ferneren Beweis dagegen führen sie den Umstand an, daſs die Cyanursäure ohne Veränderung von kochender Schwefelsäure aufgelöst wird, und aus dieser Auflösung wieder krystallisirt erhalten werden kann. Als beste Methode, diese Säure rein darzustellen, soll man, nach ihnen, die nach der Zersetzung des Harnstoffs zurückbleibende graue Masse in kochender Schwefelsäure auflösen und so lange tropfenweise Salpetersäure hinzufügen, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist. Nach dem Erkalten vermischt man sie mit Wasser, wodurch die Cyanursäure als ein blendend weiſses Krystallmehl niedergeschlagen wird. Man erhält sie in schönen groſsen Krystallen, wenn eine kochendheiſs gesättigte Auflösung in Wasser auf einer +60° bis 80° warmen Sandkapelle bis zur Hälfte abgedampft, und dann mit der Kapelle erkalten gelassen wird. Diese Krystalle enthalten 21,56 p. C. Wasser, des-

sen Sauerstoff sich zu dem der Säure =2:3 verhält, d. h. sie bestehen aus einem Atom wasserhaltiger Säure mit einem Atom Krystallwasser.

Bei der Destillation wird die Cyanursäure unter Erscheinungen zersetzt, die noch vor wenigen Jahren ganz unbegreiflich gewesen wären, und höchst merkwürdige und interessante fernere Beweise für die Existenz isomerischer Verhältnisse darbieten. — Wird die, im Wasserbade von allem Krystallwasser wohl befreite Säure in einer, mit einer Vorlage versehenen, kleinen Retorte bei allmählig bis zum Glühen gesteigerter Hitze destillirt, und dabei die Vorlage in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz abgekühlt erhalten, so destillirt die Säure in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit über, die von ein wenig einer weifsen Substanz schwach getrübt ist.

Das Destillat ist nicht mehr Cyanursäure, sondern wasserhaltige Cyansäure, dadurch entstanden, dafs sich aus 2 Atomen Cyanursäure 3 Atome wasserhaltiger Cyansäure gebildet haben. Als Beweis, dafs das Destillat wasserhaltige Cyansäure sei, dient auch der Umstand, dafs man ganz dasselbe Liquidum erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd in einem Strome von trocknem Salzsäuregas gelinde erwärmt. Die wasserhaltige Cyansäure hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, dünnflüssig, von durchdringend saurem Geruch, nicht unähnlich der Essigsäure; sie ist sehr flüchtig, verdunstet leicht in anderen Gasen, aus denen sie dann nur schwierig zu condensiren ist; ihr Dampf röthet stark feuchtes Lackmuspapier, reizt die Augen sogleich zum Thränen, und erregt an den Händen ein beifsendes Gefühl. Der geringste Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigen Schmerzen augenblicklich eine

weifse Blase. Ihr Gas ist nicht entzündlich. Diese Säure hat nur sehr geringe Beständigkeit. Läfst man sie in dem mit Eis abgekühlten und wohl verschlossenen Gefäfs stehen, so findet man sie nach Verlauf einer Stunde zu einer schneeweifsen, trocknen, harten, dichten und da, wo sie das Glas berührte, emailartigen Masse erstarrt, ohne dafs sich dabei ein gasförmiger Stoff entwickelt hätte, und ohne dafs diese Substanz sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von mehreren auswiese. Diese Erscheinung ist eine unter den Augen vor sich gehende isomerische Veränderung, wobei die wasserhaltige Säure, ohne etwas abzugeben oder aufzunehmen, sich in diesen Körper verwandelt. Bei diesem isomerischen Uebergang wird Wärme entwickelt, die vom Eis beständig gebunden wird; läfst man aber das Gefäfs mit der flüssigen Säure in der Luft stehen, so trübt sie sich nach wenigen Augenblicken, indem sie in beständig zunehmender Menge die weifse Substanz absetzt, erwärmt sich dabei, und es entstehen in ihr dicht auf einander folgende Explosionen, wodurch die Masse umhergeworfen wird, indem sich nähmlich auf ungleichen Punkten in derselben der weifse Körper mit solcher Schnelligkeit bildet, dafs die dadurch enwickelte Wärme die noch unveränderten Antheile Säure augenblicklich in Dampfform verwandelt und dadurch die Explosionen verursacht; schon nach 5 Minuten ist die Metamorphose beendigt. Diese Explosionen finden auch in verschlossenen Gefäfsen statt, nach deren Oeffnung man nachher keinen permanent gasförmigen Körper entwikkelt findet. Aufserdem führen Liebig und Wöhler noch mehrere Versuche an, die ebenfalls beweisen, dafs die Metamorphose ohne alle Gasent-

wickelung, oder im Allgemeinen ohne alle Veränderung in den relativen Quantitäten der Bestandtheile vor sich geht.

Von Wasser wurde der Dampf der wasserhaltigen Cyansäure sogleich in Menge absorbirt. Schon nach wenigen Minuten fing die Flüssigkeit an, sich zu erwärmen, und entwickelte Kohlensäuregas, so dafs sie zuletzt völlig aufbrauste; im ersten Augenblick war sie sauer, wurde aber bald alkalisch, und es ging darin die Umwandlung in Ammoniak und Kohlensäure vor sich, von der wir schon wufsten, dafs sie diese Säure mit Wasser erleidet. Das entstehende Aufbrausen rührte davon her, dafs, nachdem sich kohlensaures Ammoniak gebildet hatte, ein Theil dieses Ammoniaks von neu hinzukommender Cyansäure gesättigt, und dabei die Kohlensäure ausgetrieben wurde. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb eine weifse Masse zurück, die aus in Harnstoff verwandeltem cyansauren Ammoniak und dem oben beschriebenen unlöslichen weifsen Körper bestand. Wurde dagegen Cyansäure in Eis condensirt, in einem mit Eis umgebenen Gefäfse, so schmolz das Eis und verwandelte sich in eine Lösung von Cyansäure in Wasser; sobald die Temperatur derselben aber über 0° zu steigen anfing, traten die eben angegebenen Zersetzungs-Erscheinungen ein, indem sich die Flüssigkeit ebenfalls durch Absetzung des weifsen Körpers trübte.

Um die Natur des unlöslichen weifsen Körpers näher zu bestimmen, wurde derselbe durch Verbrennung analysirt, wodurch es sich ergab, dafs er dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure habe. Er ist also eine isomerische Modification dieser letzteren Säure, und sie nennen ihn daher *unlösliche Cyanursäure*. Eigentlich kann er nicht als eine iso-

merische Modification der wasserhaltigen Cyansäure betrachtet werden, da diese aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während dagegen die beiden Cyanursäuren selbst die zusammengesetzten Atome der ersten Ordnung ausmachen. Eben so ist der Harnstoff nicht in der eigentlichen Bedeutung des Wortes eine isomerische Modification von wasserhaltigem cyansauren Ammoniak, welches aus drei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung besteht, während der Harnstoff selbst nur aus einem solchen gebildet ist; wenigstens ist zu bemerken, dafs diefs isomerische Verhältnisse anderer Art sind, als zwischen den beiden Phosphorsäuren, den beiden Weinsäuren, und den beiden Cyanursäuren statt finden. Liebig und Wöhler machen in dieser Beziehung darauf aufmerksam, wie wenig richtig es sei, im Allgemeinen die Körper von organischer Zusammensetzung, als stets aus zwei binären Verbindungen zusammengesetzt, und also unbedingt als zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung zu betrachten; denn wenn wir z. B. den Aether als aus 4 CH + $\dot{H}$ zusammengesetzt annehmen, so wäre es wohl möglich, dafs sich künftig einmal aus diesen beiden eine Verbindung hervorbringen liefse, die eben so wenig Aether wäre, als die wasserhaltige Cyansäure Cyanursäure ist.

Die unlösliche Cyanursäure kann auch dadurch erhalten werden, dafs man cyansaures Kali mit gleichen Theilen krystallisirter Oxalsäure zusammenreibt und gelinde erwärmt. Es entsteht dabei zuerst saures oxalsaures Kali und wasserhaltige Cyansäure, das Gemenge wird breiartig, und stöfst den Geruch nach Cyansäure aus, erhärtet aber bald, und nun zieht Wasser oxalsaures Kali aus und läfst die unlösliche Säure zurück. Diese Entdeckung hatte Lie-

big schon einige Zeit vor der gemeinschaftlichen Arbeit gemacht, ohne damals die eigentliche Natur dieser Cyanverbindung einsehen zu können. — Mehr oder weniger entsteht auch stets davon bei der Zersetzung cyansaurer Salze durch andere Säuren. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: In einem Destillationsgefäfse erhitzt, gibt er wasserhaltige Cyansäure. In Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn so, als wäre er noch wasserhaltige Cyansäure, sie entwickelt damit Kohlensäuregas, und nimmt dabei Ammoniak und Wasser auf. Von kaustischem Kali dagegen wird er so aufgelöst, als wäre er gewöhnliche Cyanursäure, und er gibt damit gewöhnliches cyanursaures Kali. (Ueber den Cyanäther siehe weiter unten.)

Sättigungscapacität der Borsäure.

Tünnermann *) hat eine ausführliche Untersuchung über die Sättigungscapacität der Borsäure angestellt, mit Resultaten, die bedeutend von dem abweichen, was wir als ziemlich sicher über das Sättigungsverhältnifs dieser Säure zu wissen glaubten. Diese Versuche bestehen eigentlich in der Analyse der Niederschläge, die durch verschiedene Metall- und Erdsalze mit einer Auflösung von borsaurem Natron erhalten werden, wodurch er Approximationen zu einer Menge von Brüchen, zu $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{12}$ und $\frac{7}{16}$ borsauren Salzen, bekam. Die Resultate dieser Untersuchung gründen sich auf zwei Umstände, dafs nähmlich die borsauren Salze ihre Bestandtheile mit anderen selten geradeauf umtauschen, wovon weiter unten beim borsauren Silberoxyd ein merkwürdiges Beispiel angeführt werden soll, und dafs die Zusammensetzung der Niederschläge wäh-

*) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorol., II. 1.

rend des Auswaschens beständig verändert wird, so dafs man nach ungleich lange fortgesetztem Auswaschen auch verschiedene Resultate erhält. Natürlicherweise, wenn man auch das Vermögen hat, seine analytischen Untersuchungen gut anzustellen, und man wendet sie auf solche Fälle an, so hat man doch seine Mühe verloren.

Metalle. Reduction auf nassem Wege in zusammenhängenden Massen.

Wach *) hat eine Untersuchung angestellt über die Fällung der Metalle durch andere auf nassem Wege, in der Absicht, dabei das reducirte in zusammenhängendem und geschmeidigem Zustand zu bekommen, und hat gezeigt, dafs sobald diese Fällung nur hinreichend langsam bewirkt wird, durch die Langsamkeit des Prozesses allein schon dem reducirten Metall diese Form gegeben werden kann. Am besten glückt es, wenn das fällende Metall in einer zum Theil mit Brunnenwasser gefüllten und am unteren Ende mit Blase zugebundenen Glasröhre enthalten ist, und so in die Lösung des zu fällenden Metalles hineingestellt wird. Das auf der Blase ruhende Metall erstreckt seine reducirende Wirkung durch die Blase hindurch, und es entsteht ein electrischer Prozefs, durch den das aufgelöste Metall auswendig auf der Blase reducirt wird, indem die Säure, worin es aufgelöst war, durch die Blase eindringt und das fällende auflöst, unterdessen die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe steigt. Diese Combination ist zuerst von Fischer entdeckt, und ist späterhin mit Endosmose und Exosmose verwechselt worden. Das reducirte Metall bildet nun eine unebene, meist warzenförmige, aber zusammenhängende Masse, die zuletzt die ganze Oberfläche der Blase bedeckt. Statt der Blase kann man dünne Schei-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 40.

ben von Kork oder Schiefer nehmen, die Reduction geht aber dann langsamer vor sich, als nöthig ist, um das reducirte Metall in zusammenhängender Masse zu bekommen. Auch kann man das fällende Metall in ein Futteral von feuchter Blase einnähen, die dann aber wenigstens dreifach über einander genommen werden mufs, und so in die Lösung des zu fällenden Metalles stellen. Wach stellte seine Versuche mit Kupfer, Antimon, Wismuth, Silber und Platin an; alle diese gaben zusammenhängende, wie geschmolzene Massen. Mit Blei dagegen wollte es nicht glücken.

Electronegative Metalle. Selen.

Auf einer Reise im vergangenen Sommer hatte ich bei dem verdienstvollen Zinken, dem wir die Entdeckung des Selens und Palladiums auf dem Harz zu danken haben, auf der Silberhütte in der Nähe von Mägdesprung, Gelegenheit, die gröfste Masse von Selen zu sehen, die bis jetzt zusammen gebracht war. Auf Veranstaltung von Zinken ist es durch Bennecke aus selenhaltigen Erzen ausgezogen, und beträgt gewifs mehr als ein Lispfund (20 Pfund) an Gewicht. Es wird für Rechnung des Bergwerks verkauft, und kommt in 3 Zoll langen Stangen, von der Dicke eines Gänsekiels, in den Handel.

Magnus *) gibt für die Abscheidung des Selens aus einem wenig selenhaltigen Schwefel folgende Methode an: Man mengt sehr genau 1 Th. davon mit 8 Th. feingeriebenem Braunstein und erhitzt das Gemenge in einer gläsernen Retorte. Man erhält schweflige Säure, Schwefelmangan und ein Sublimat von Selen, entweder als solches oder zuweilen als selenige Säure, wenn der Braunstein in zu grofsem Ueberschufs da war. Zuweilen ist es nützlich, das

*) Poggendorff's Annal., XX. 165.

schwefligsaure Gas in Wasser zu leiten, indem man dadurch noch etwas reducirtes Selen bekommen kann. Das sublimirte Selen enthält ein wenig Schwefel, dessen Einmischung nicht vorgebeugt werden kann, der sich aber leicht durch etwas Kalihydrat, oder durch Oxydation und nachherige Reduction mit schwefliger Säure entfernen läfst.

Arsenik, Oxydation in Wasser.

Orfila *) hat gezeigt, dafs sich das metallische Arsenik, wenn man es mit Wasser kocht, auf Kosten desselben oxydirt, indem sich arsenige Säure auflöst und ein braunes, pulverförmiges Wasserstoffarsenik abscheidet und in der Flüssigkeit schwimmt. In Folge dieser Erfahrung räth Orfila, bei Reductionsversuchen von Arsenik in gerichtlich-medicinischen Fällen, statt die Probe auf glühende Kohlen zu werfen, um den Geruch davon zu beobachten, dieselbe lieber einige Stunden lang in Wasser zu kochen, um dadurch eine mit Schwefelwasserstoffgas auf arsenige Säure reagirende Flüssigkeit zu bekommen. Dieser Ansicht kann ich nicht beistimmen. Es ist diefs eine Reaction, die bei solchen Proben gewöhnlich schon statt gefunden hat, ehe man zur Reductionsprobe kommt, und durch deren Trüglichkeit gerade die Reductionsprobe nothwendig wird. Dagegen ist es so einfach und zugleich so entscheidend, die Sublimationsröhre nahe über dem vermutheten Anflug von Arsenik abzuschneiden, über der Flamme einer Spirituslampe gelinde zu erhitzen, und dabei die Nase darüber zu halten; man kann fast sagen, dafs erst dann, wenn sich das Arsenik auf diese Weise durch den Geruch offenbarte, die Probe die juridische Sicherheit habe.

Vermuthete

Saladin **) hat untersucht, ob feste, giftige

*) Journal de Ch. medic., VI. 9.

**) A. a. O. pag. 553.

Flüchtigkeit der arsenigen Säure mit Wasserdämpfen.

Stoffe, wie z. B. arsenige Säure, verschiedene vegetabilische Salzbasen etc., bei der Destillation mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden, und von allen hat er im Destillat Spuren wieder gefunden. Er vermischte 4 Gramm (ungefähr $\frac{1}{4}$ Loth) gepulverte arsenige Säure mit einer Pinte ($\frac{1}{2}$ Quart) Wasser und destillirte fast bis zur Trockne, worauf er in dem Destillat 0,611 Grm. arsenige Säure fand. — Dieser Versuch ist durchaus falsch angegeben, denn schon einige Milligrammen wäre viel gewesen; allein er bestimmte überdem die Menge der arsenigen Säure auf die Weise, daſs er zu dem Destillat kaustisches Kali hinzusetzte, bis zu $\frac{9}{10}$ abdampfte, und dann durch Schwefelwasserstoff fällte. Es ist aber bekannt, daſs arsenigsaures Kali von Schwefelwasserstoff in ein in Wasser lösliches Schwefelsalz umgewandelt wird. Ich würde Saladin's Arbeit in diesem Bericht gar nicht angeführt haben, wenn nicht der Gegenstand an sich von Wichtigkeit wäre. Ich habe alle Ursache, zu vermuthen, daſs bei der Destillation keine arsenige Säure mit den Wasserdämpfen übergehe, und daſs eine Lösung davon, in einem offenen Gefäſse bei Siedhitze abgedampft, wieder dasselbe Gewicht arseniger Säure zurückläſst, wenn man einen durch das Aufspritzen der Tropfen möglichen Verlust vermieden hat. Wird aber die Flüssigkeit in einer Glasretorte destillirt, so möchte selten einer mechanischen Ueberführung vorgebeugt werden können, die in diesem Falle theils durch Spritzen, theils durch Heraufkriegen der Flüssigkeit an dem Glase vor sich geht, wie man so oft zu sehen Gelegenheit hat; um ein völlig reines Destillat zu erhalten, muſs man es fast stets umdestilliren. Bei den Versuchen, die ich vor einiger Zeit über die Natur der Milchsäure anstellte, um zu sehen,

wie leicht sie als angebliche Essigsäure überdestillirt, fand ich stets, dafs das Destillat, obgleich mit der äufsersten Vorsicht destillirt, nicht allein Milchsäure, sondern auch die anderen, sie begleitenden Materien enthielt, die jedoch beim Umdestilliren in der Retorte zurückblieben. (Lehrb. d. Chemie IV., p. 579.) Da sich bei Saladin's Versuchen ein in der angewandten Wassermenge nicht lösliches Pulver fand, so ist daraus leicht zu ersehen, dafs die Destillation nicht ohne starkes Ueberspritzen möglich gewesen ist.

Arsenikwasserstoff.

Soubeiran *) hat eine ganz vortreffliche Arbeit über mehrere Verhältnisse des Arseniks und über die Eigenschaften und Zusammensetzung des Arsenikwasserstoffgases mitgetheilt. Dieses Gas bereitet er auf folgende Weise: Man erhitzt in einer Retorte von Steingut oder Porzellan ein Gemenge von gleichen Theilen granulirtem Zink und metallischem Arsenik, die sich dabei mit einander vereinigen, indem man zuletzt die Hitze bis zum Schmelzen des Gemisches verstärkt hat. Nach dem Zerschlagen der Retorte findet man ein Arsenik-Zink in zusammengeschmolzener Masse, welches beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure, die mit ihrem dreifachen Gewichte Wassers verdünnt ist, ein mit Arsenik so vollständig gesättigtes Wasserstoffgas gibt, dafs es ohne Rückstand von einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd absorbirt wird. Das Arsenik-Zink läfst dabei eine mit Arsenik übersättigte Verbindung von Zink und den Metallen, die zufällig in letzterem enthalten waren, zurück. Die Zusammensetzung dieses Gases stimmte mit den Angaben von Dumas überein; es enthält sein $1\frac{1}{2}$faches Volumen Wasser-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 407.

stoffgas und besteht aus AsH^3. Soubeiran fand dabei, dafs alles Arsenikwasserstoffgas, nach welcher der bisherigen Methoden es auch erhalten werde, dieselbe Zusammensetzung hat. Es wird schon bei der Hitze einer Spirituslampe in Wasserstoffgas und sich absetzendes metallisches Arsenik zersetzt. Von Sauerstoffgas wird es zersetzt, und gibt Wasser und Arsenik, oder, wenn der Sauerstoff hinreicht, arsenige Säure. Chlor und Jod zersetzen dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefel bildet damit, bei der Temperatur, wobei er schmilzt, Schwefelwasserstoff, unter Abscheidung des Arseniks, welches sich erst später mit Schwefel verbindet. Phosphor verhält sich auf ähnliche Weise, Wasser absorbirt davon $\frac{1}{5}$ seines Volumens, und fällt alsdann Metallsolutionen. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Gas zersetzt. Auf Alkalien und alkalische Erden wirkt es in höherer Temperatur wie das Arsenik allein. Ob die reducirten Metalle in höherer Temperatur zersetzend darauf einwirken, konnte nicht bestimmt werden, da die Zersetzung auch ohne sie schon durch die blofse Hitze bewirkt wird. Das Gas verändert nicht solche Metall-Auflösungen, deren Metalle das Wasser zersetzen, wie z. B. die Salze von Zinkoxyd, Manganoxydul und Zinnoxydul; in den Lösungen der unedlen Metalle wird Arsenikmetall gefällt, und in denen der edlen nur arsenikfreies Metall reducirt, wobei man in der Flüssigkeit arsenige Säure findet. Zinnoxydsalze werden davon mit braungelber Farbe gefällt.

Bekanntlich scheidet sich bei der Auflösung von Arsenikkalium in Wasser eine dunkelbraune Substanz ab, von der Gay-Lussac und Thénard gezeigt haben, dafs sie eine Verbindung von Arsenik mit Wasserstoff ist. Man schlofs nachher, dafs die

eben so gefärbten Niederschläge, die sich bilden, wenn Arsenihwasserstoffgas mit Chlor oder mit lufthaltigem Wasser in Berührung kommt, ebenfalls Arsenikwasserstoff seien; allein Soubeiran hat gezeigt, dafs dieselben, nach gutem Trocknen mit Kupferoxyd erhitzt, keine Spur von Wasser gaben, was dagegen mit der durch Arsenikkalium gebildeten braunen Substanz der Fall war. Bei Anwendung von Arsenik als negativem Leiter einer electrischen Säule konnte Soubeiran bei der Wasserzersetzung nicht den starren Arsenikwasserstoff hervorbringen, wie es Davy, vielleicht mit einer weit gröfseren electrischen Kraft, geglückt war. Auch versuchte er die Zusammensetzung des starren Arsenikwasserstoffs zu bestimmen; da er aber in zu geringer Menge zu erhalten ist, um Resultate für die Waage geben zu können, versuchte Soubeiran das Gasvolum, das von einem Arsenikkalium von bekannter Zusammensetzung erhalten wird, mit dem zu vergleichen, welches nach der Rechnung erhalten werden müfste. Diese Versuche gaben sehr abweichende Resultate, indessen berechtigten doch, wie er glaubt, die analytischen Versuche zu dem Schlufs, dafs die Verbindung AsH^2 sei. Dieses Resultat dürfte jedoch nicht richtig sein. Es wäre diefs dann eine gleiche Zusammensetzung, wie das Phosphorwasserstoffgas hat, welches durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure erhalten wird, welches, wenn H. Rose's Versuche über seine Zusammensetzung ein richtiges Resultat gegeben haben, PH^2 ist, was indessen, in Betracht der damit streitigen Resultate von Dumas und Buff, vorläufig noch als eine nicht definitiv entschiedene Materie zu betrachten ist. Inzwischen haben wir gesehen, dafs Magnus erwiesen hat (p. 51.), dafs auch der Phosphor, gleich dem Arsenik,

eine starre Verbindung mit Wasserstoff eingeht, von der zu vermuthen ist, daſs sie eine mit der Arsenik-Verbindung analoge Zusammensetzung habe.

Wirkung des Arseniks auf Alkalien bei höherer Temperatur.

In derselben Abhandlung hat Soubeiran die gegenseitige Einwirkung von Arsenik und Alkali bei höherer Temperatur beschrieben, was auch schon der Gegenstand von Untersuchungen von Gehlen und Gay-Lussac gewesen ist. Die Resultate von Soubeiran's Versuchen bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wuſsten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und mit wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwickelung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgieſsen von Wasser eine Entwikkelung von Arsenikwasserstoff veranlaſst. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, daſs das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwickelung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt er auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustand gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenigsau-

saures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radicals gefärbt, die beim Aufgiefsen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Phosphorarsenik.

Landgrebe *) hat das Phosphorarsenik untersucht. Es wurde erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit feingeriebenem Arsenik in einem Glaskolben, wobei sich die Verbindung in dunkelbraunen, matt metallisch glänzenden Tropfen sublimirte. Wiewohl etwas weich, liefs sie sich doch pulvern und gab ein schwarzes Pulver. In offner Luft erhielt sie sich unverändert, aber beim Erhitzen entzündete sie sich leicht. Er fand sie aus 86 Th. Arsenik und 14 Th. Phosphor zusammengesetzt, was keiner bestimmt proportionirten Verbindung entspricht.

Vanadium, ein neues Metall.

In dem Eisen, welches aus den Erzen vom Taberg in Småland gewonnen wird, hat Sefström ein neues Metall aufgefunden, von ihm *Vanadin* (lateinisch *Vanadium*) genannt, nach Vanadis, einem Beinahmen der gothischen Göttin Freya. Nach Rinman (dem Sohn) kann man leicht finden, ob ein Stabeisen kaltbrüchig ist, wenn man auf die blanke Oberfläche desselben einen Kreis mit Talg zeichnet, und innerhalb desselben verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure schüttet. Bleibt dabei das Eisen unter der Flüssigkeit nicht klar, sondern bedeckt sich mit einem dunklen Pulver (Phosphoreisen), so ist das Eisen kaltbrüchig. Als Sefström diese Probe auf Stabeisen aus Taberger Erzen anwandte, welches allgemein als das weichste aller schwedischen Stabeisensorten bekannt ist, traf dennoch die Rinman'sche Probe ganz so wie bei einem kaltbrüchi-

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 184.

gen Eisen zu. Bei den hierauf angestellten Versuchen, um auszumitteln, was für eine fremde Substanz ein solches Verhalten verursachen könne, zeigten sich Erscheinungen, die nicht wohl mit dem übereinstimmten, was von den bis dahin bekannten Körpern zu erwarten war; sie veranlaſsten eine erweitertere Untersuchung, aus welcher hervorging, daſs dieses Eisen einen früher nicht bekannt gewesenen metallischen Körper enthielt. Die Menge davon in jenem Stabeisen war indessen so gering, daſs durch Auflösung mehrerer Pfunde Eisen kaum 1 Decigramm von dem neuen Körper erhalten wurde; Sefström beschloſs daher, denselben in der Frischschlacke zu suchen, welche beim Frischen des vanadinhaltigen Roheisens erhalten wird, und auf diese Weise glückte es, dieses Metall in einer zu Untersuchungen hinlänglichen Menge darzustellen.

Die gepulverte Schlacke wird mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron gebrannt, wodurch das Vanadin in eine Säure verwandelt wird, und nun mit der übrigen Salzmasse mittelst Wassers von den unlöslichen Theilen der Schlacke geschieden werden kann. Beim genauen Sättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure fällt Kieselerde und Thonerde nieder, beide in Verbindung mit einer kleinen Menge Vanadinsäure, die durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium ausziehbar ist; der gröſste Theil aber bleibt in Auflösung, und kann daraus theils durch Blei-, theils durch Baryt-Salze gefällt werden. Letzteres scheint das sicherste zu sein; nach beendigter Fällung wird noch ein wenig kaustisches Alkali zugesetzt, um die letzten Antheile von vanadinsaurem Baryt, der vielleicht als saures Salz in der Flüssigkeit zurückgehalten sein könnte, abzuscheiden. Der noch nasse vanadinsaure

Baryt wird durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man zuletzt Alkohol zusetzt, um die Vanadinsäure zu Oxyd zu reduciren, welches sicherer aufgelöst bleibt; die Auflösung wird durch diese Reduction schön blau. Das abfiltrirte schwefelsaure Salz wird in Platin zur Trockne abgedampft, und die Schwefelsäure durch Glühen ausgetrieben, bis Vanadinsäure in geschmolznem Zustand zurückbleibt. Dieselbe wird hierauf zu Pulver gerieben, in kohlensaurem Alkali aufgelöst, und aus dieser Auflösung dadurch niedergeschlagen, daſs man Stücke von Salmiak hineinlegt; indem sie sich allmählig auflösen, schlägt sich vanadinsaures Ammoniak in Gestalt eines weiſsen Krystallmehls nieder, welches man in kochendem Wasser auflöst, filtrirt und krystallisiren läſst. Beim Glühen in offner Luft läſst es die Säure rein zurück.

Durch diese Behandlung wird die Vanadinsäure von einer Menge fremder Substanzen, die in dem gefällten vanadinsauren Baryt enthalten waren, getrennt, nähmlich von einer bedeutenden Menge Phosphorsäure, von Thonerde, Zirkonerde, Eisenoxyd. Von Kieselerde wird sie indessen nicht eher vollkommen frei, als nach der Behandlung mit Fluſssäure und Austreibung dieser letzteren mit Schwefelsäure.

Sefström beschränkte seine Arbeit darauf, daſs er die Existenz des neuen Körpers nachwies, ihn aus der Schlacke auszog, von fremden Substanzen reinigte, und dann die Verhältnisse bestimmte, die ihn von allen übrigen characteristisch unterscheiden; diese sind: seine Eigenschaft, als Vanadinoxyd mit Säuren blaue Salze zu geben, und mit Sauerstoff eine eigene Säure zu bilden, die in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzbar, und alsdann rothbraun und krystallinisch ist, mit Salzbasen theils farblose neutrale,

theils rothgelbe, saure Salze gibt, und vor'm Löthrohr sich mit den Flüssen gerade so wie Chrom verhält, aber mit dem characteristischen Unterschied, daſs die grüne Farbe im Boraxglas durch Oxydationsfeuer so fortgeblasen werden kann, daſs eine nur gelbliche oder selbst fast farblose Perle bleibt.

Professor Sefström überlieſs mir eine nicht unbedeutende Menge Vanadinsäure und ihrer Blei- und Barytverbindungen, die von ihm aus der Frischschlacke vom Eisenwerk zu Eckersholm, im Gouvernement Jönköping, erhalten worden waren, mit dem Vorschlag, die Eigenschaften des Vanadins näher bestimmen, und sie mit denen der anderen, ähnlichen Metalle vergleichen zu wollen, da ihm selbst, als Director und Hauptlehrer an der Bergschule zu Fahlun, seine Geschäfte hierzu nicht die hinreichende Zeit und Stimmung gestatteten. Den Anfang dieser Untersuchung hatte ich das Vergnügen in Gesellschaft des Hrn. Sefström zu machen, der indessen bald wieder von seinen Berufsgeschäften nach Fahlun zurückgerufen wurde. Als Resultat dieser Untersuchung werde ich in der Kürze Folgendes hier anführen:

Das Vanadin steht in Hinsicht seiner Eigenschaften zwischen Chrom und Molybdän. Es gehört, wie diese, zu den Metallen, die sich im Kohlentiegel nur so weit reduciren lassen, als das Oxyd in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war. Mitten in der Masse wird es nur bis zu seiner ersten Oxydationsstufe reducirt. Dabei schmilzt es nicht in einer Hitze, die durch das einstündige Gebläsefeuer in dem von Sefström construirten achtfachen Gebläseofen hervorgebracht wird, sondern sintert bloſs zusammen. Dagegen ist es, wie das Titan, sehr leicht reducirbar, wenn man Vanadinchlorid mit

trocknem Ammoniakgas sättigt und erhitzt, besonders wenn man dabei Ammoniakgas über das Salz leitet, auf die Art, wie ich nachher anführen werde, dafs es Liebig für das Titan angegeben hat. Es ist hierzu keine Glühhitze erforderlich, und das Metall bleibt glänzend, fast silberweifs zurück, aber spröde, so dafs es zu Pulver gerieben wird, wenn man es poliren will. Es ist luftbeständig, und bekommt nur nach einiger Zeit einen Stich in's Röthliche und matteren Glanz. Man erhält es auch ziemlich leicht reducirt, wenn man gleich grofse Stücke Vanadinsäure und Kalium in einen Platintiegel legt, den Deckel darauf befestigt und erhitzt. Die Detonation dabei ist äufserst heftig, aber die Reduction vollständig, was mit den niedrigeren, nicht schmelzbaren Oxydationsstufen nicht der Fall ist. Das Vanadin erhält man auf diese Weise in Gestalt eines dunkelgrauen Pulvers, welches man durch Waschen mit Wasser von Kalium, Kali und vanadinsaurem Kali reinigt. Es besteht aus schwach metallglänzenden Flittern, wird durch Druck grau metallglänzend, leitet die Electricität und ist gegen Zink electronegativ, verbrennt beim Erhitzen blofs verglimmend ohne Flamme zu Oxyd, vereinigt sich aber weder mit Schwefel noch Phosphor, wenn man es in deren Gas bis zum Glühen erhitzt. Es wird nur von Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst, und oxydirt sich nicht beim Kochen oder Schmelzen mit Kalihydrat. Von Zink wird das Vanadin nicht reducirt, weder aus alkalischen noch sauren Auflösungsmitteln. Sein Atomgewicht ist 855,84. Sein Symbol kann V werden.

Das Vanadin hat 3 Oxyde; das *erste* ist ein Suboxyd $=\dot{V}$, und wird erhalten, wenn man eines der höheren in Wasserstoffgas glüht, oder wenn man bei Glühhitze die Vanadinsäure auf Kohle schmilzt.

Auf die letztere Weise entstanden, ist es dunkelgrau, metallglänzend; in zusammenhängender Masse, so wie man es durch Reduction gröfserer Stücke Vanadinsäure in Wasserstoffgas erhält, ist es schwarz, glänzend und ein so guter Leiter für Electricität, wie ein reducirtes Metall. Gegen Zink ist es weit electronegativer als Kupfer oder Platin. Auf nassem Wege verbindet es sich nicht mit Säuren zu Salzen, und wird nur von Salpetersäure und Königswasser aufgelöst; aber auf Kosten der Luft oxydirt es sich leicht, und färbt Wasser, wenn man es damit übergiefst, nach einiger Zeit zuerst purpurfarben und dann grün.

Das *zweite Oxyd* ist Salzbasis, und seine Zusammensetzung wird durch $\ddot{V}$ ausgedrückt. In trockner Form ist es schwarz, nicht schmelzbar, und in der Luft leicht oxydirbar, sowohl wenn man es glüht, als auch wenn man es feucht darin liegen läfst. Es hat ein grauweifses Hydrat, welches durch Alkali aus den blauen Vanadinoxyd-Salzen gefällt wird, und sich äufserst schnell in der Luft oxydirt. Es vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Seine Salze mit den Säuren, so wie auch die entsprechenden Verbindungen mit Salzbildern sind im wasserfreien Zustand mehrentheils dunkelbraun, und im wasserhaltigen eben so schön und rein blau, wie schwefelsaures Kupferoxyd, bekommen aber durch höhere Oxydation einen Stich in's Grüne oder Grüngelbe. Im Allgemeinen sind sie schwierig krystallisirt zu erhalten. Das schwefelsaure schiefst aus einer syrupdicken Lösung in dunkelblauen rhomboëdrischen Krystallen schwierig an. Ihr Geschmack ist dem der Eisenoxydulsalze sehr ähnlich, süfslich und zusammenziehend. Die Verbindungen des Oxyds mit Salzbasen sind, auch im wasserhaltigen Zustand,

m; die mit den Alkalien sind in Wasser löslich, den aber, wie manche schwächere metallsaure e, von überschüssig zugesetztem Alkali gefällt. den übrigen Basen bilden sie braune Niederge, die sich mit der gröfsten Schnelligkeit in Luft zu vanadinsauren oxydiren.

Die *dritte Oxydationsstufe* ist die Vanadine, $\dddot{V}$. In Pulverform ist sie gelb, gerade wie ocker, welcher durch Rosten von Eisen unter ser entsteht. Sie ist ohne Geschmack, röthet stark ein feuchtes Lackmuspapier. Bei anfanen Glühen schmilzt sie leicht und krystallisirt Erkalten, so dafs die langsam erstarrte Masse, bei dieser Krystallisation so viel Wärme frei den läfst, dafs sie dabei von Neuem wieder auft, eigentlich nur aus einer Zusammenhäufung von en durch einander verwebt liegenden Krystalbesteht. Sie verpufft nicht mit brennbaren Köra, wird aber dadurch zu Suboxyd reducirt. In ser ist sie sehr schwer löslich; sie schlämmt sich n wie Thon auf, und setzt sich erst nach mehn Tagen wieder ab. Die klare Lösung ist blafs ongelb, und enthält kein $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichts adinsäure. Sie kann aber viel mehr enthalten, n sich die Säure darin bis zu einem gewissen de reducirt hat; denn sie enthält dann ein sau Salz von vanadinsaurem Vanadinoxyd, welches Wasser viel leichtlöslicher ist und beim Abdamn als eine gelbliche krystallinische Masse zurückbt, während dagegen die reine Säure einen braun, nicht krystallinischen Ueberzug hinterläfst. Auch ohol löst ein wenig davon auf und färbt sich it gelb. Mit den Säuren gibt sie, gleich der lybdänsäure, salzartige Verbindungen; sie sind onders characteristisch als Doppelsalze mit stär-

keren Basen. Diese Salze sind mehr oder weniger schön citrongelb, in Wasser löslich, woraus sie beim Abdampfen mehrentheils in gelben Körnern anschiefsen, und schmecken zusammenziehend, nicht unähnlich den Eisenoxydsalzen. Eine sehr merkwürdige, zu dieser Klasse von Salzen gehörende Verbindung, die aus phosphorsaurer Vanadinsäure und phosphorsaurer Kieselerde mit Krystallwasser besteht, erhält man unter den Arbeiten zur Reinigung der Vanadinsäure, in citrongelben Krystallschuppen, die durch ihren grofsen Glanz die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Sie bestehen aus 1 At. Phosphorsäure, 1 At. Vanadinsäure, 1 At. Kieselerde und 3 At. Wasser. Dieses Salz kann auch aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden. Im Allgemeinen verbindet sich die Vanadinsäure begierig mit der Kieselerde, welche sich, wenn man sie aus ihrer Verbindung mit ersterer abscheidet, in demselben gallertartigen und während des Auswaschens auflöslichen Zustand befindet, wie wenn sie durch Wasser aus Fluorkiesel abgeschieden wird. Ehe ich vermittelst Flufssäure die Kieselerde aus der Vanadinsäure auszutreiben gelernt hatte, begegnete es mir sehr oft, dafs meine, zur Krystallisation hingestellten vanadinsauren Salze allmählig gelatinirten. Die Vanadinsäure besteht in 100 Theilen aus 74,06 Vanadin und 25,93 Sauerstoff.

Mit den Salzbasen bildet die Vanadinsäure eigenthümliche Salze in mehreren Sättigungsgraden. In den neutalen ist der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{3}$ von dem der Säure, und in den leichtlöslichen sauren $\frac{1}{6}$. Diese Salze besitzen keinen von der Säure abhängigen, characteristischen Geschmack. Ihre Farbe ist theils gelb, theils rothgelb, und zuweilen sind sie ganz farblos. Die Färbung dieser Salze bietet meh-

rere bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten dar. Die neutralen Salze mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis sind farblos; die zweifach vanadinsauren Salze von denselben Radicalen sind schön rothgelb. Hierbei ist es jedoch nicht bloſs der Sättigungsgrad, welcher die Farbe bestimmt; denn wird ein in Wasser aufgelöstes saures Salz mit kaustischem Kali oder Ammoniak vermischt und umgerührt, so bleibt es gelb. Mit Kali entfärbt es sich nach einiger Zeit, aber nicht mit Ammoniak; erhitzt man es aber bis fast zum Kochen, so wird es bei einer gewissen Temperatur auf einmal farblos. Vermischt man eine Auflösung von Chlorbaryum mit einer Auflösung von neutralem vanadinsauren Ammoniak, so wird das Gemische augenblicklich gelb, es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, und auch die darüberstehende Flüssigkeit ist gelb. Erhitzt man das Gemische bis fast zum Kochen, so wird es auf einmal farblos. Auch geschieht es langsam von selbst, wenn man es 24 Stunden lang stehen läſst. Diese Umstände scheinen also auf isomerischen Verbindungen zu beruhen, von denen die einen gefärbt, die anderen farblos sind. Die neutralen Salze mit Alkali zur Basis sind vorzugsweise in dem ungefärbten, die sauren dagegen in dem gefärbten Verhältniſs, und letzteren fehlt vielleicht auch das Vermögen in das andere überzugehen. Die Salze von schwächeren Basen, z. B. von Thonerde, Beryllerde und Yttererde, sind sowohl im neutralen als zweifach vanadinsauren Zustand gelb, und sind nicht farblos zu erhalten. Die vanadinsauren Salze mit alkalischer Basis sind alle in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind schwerlöslich, die sauren dagegen löslich und krystallisirbar. Jedoch ist das neutrale Talkerdesalz löslicher

als das saure. — Mit mehreren Metalloxyden gibt die Vanadinsäure lösliche Salze, z. B. mit Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Thorerde. Wie Molybdänsäure, Wolframsäure u. a. hat sie die Eigenschaft, sich mit ihrem eigenen Oxyd zu verbinden, und zwar in mehreren Verhältnissen, welche Verbindungen alle in Wasser löslich sind. Die den basischen Salzen entsprechende ist mit Purpurfarbe, die neutrale, $\ddot{V}\dddot{V}^2$, mit schön dunkelgrüner, die saure $\ddot{V}\dddot{V}^4$ ebenfalls mit einer grünen Farbe in Wasser löslich; ein noch gröſserer Säure-Ueberschuſs gibt orangegelbe und hellgelbe krystallinische Verbindungen. In der Luft oxydiren sie sich alle nach und nach zu Vanadinsäure. — Eine weitere Anführung der Salze, welche das Vanadin als Säure oder Basis bildet, halte ich in diesem Bericht für überflüssig; ich will darum nur noch hinzufügen, daſs es mit den Salzbildern flüssige, der Säure entsprechende, flüchtige, schwach gelbliche Verbindungen bildet, und daſs die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen der Art bis jetzt nur auf nassem Wege zu erhalten waren, und, wie die Oxydsalze, mit Wasser blau, und nach dem Eintrocknen braun sind.

Wird Vanadinoxyd in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so entsteht Schwefelvanadin $= \overset{\prime\prime}{V}$, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur ist; in diesem Zustand ist es schwarz, in Säuren und Alkalien unlöslich, und beschlägt, wenn es auf Platinblech geröstet wird, dasselbe mit einem schönen, theilweise blauen und purpurfarbenen Anflug. Wird ein Vanadinoxydsalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird kein Schwefelvanadin gefällt; vermischt man es aber mit überschüssigem wasserstoffschwefligen Schwefelkalium, so erhält man eine Auflösung von Purpurfarbe, vollkommen so schön und reich, wie

die von mangansaurem Kali. Säuren fällen aus dieser Auflösung Schwefelvanadin mit schwarzer Farbe, welches, nachdem es einmal abgeschieden ist, von der Säure nicht aufgelöst oder zersetzt wird, wiewohl die saure Flüssigkeit einen Stich in's Blaue zu behalten pflegt. Dagegen wird es von wasserstoffschwefligen und von freien Schwefelalkalien mit schöner Purpurfarbe aufgelöst. Alkohol schlägt die Verbindung mit dunkelbrauner Farbe nieder. Sie ist ein Schwefelsalz, ein vanadinschwefliges, worin das Schwefelvanadin die Säure ist.

Wenn man eine Auflösung von Vanadinsäure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der aber nur ein Gemenge von Vanadinoxyd mit Schwefel ist, woraus Säuren ohne alle Gasentwickelung das Oxyd mit Zurücklassung des Schwefels auflösen. Löst man dagegen die Säure in wasserstoffschwefligem Alkali auf, und zersetzt sie nun durch Säuren, so fällt ein der Vanadinsäure proportionales Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. Dasselbe verändert sich nicht beim Trocknen und verbindet sich mit Schwefelalkalien zu eigenen Schwefelsalzen, deren Auflösung in Wasser eine schön bierrothe Farbe hat. Alkohol schlägt daraus schön dunkelrothe Verbindungen nieder.

Noch vor Beendigung dieser Versuche war schon ein anderer Fundort vom Vanadin bekannt geworden. Während dieser Arbeit nähmlich theilte ich dem Prof. Wöhler in Berlin Sefström's Entdeckung und einen Theil der bis dahin ausgemittelten Eigenschaften des neuen Metalles brieflich mit. Wöhler schickte mir hierauf eine kleine Probe von einer mineralischen Substanz, die er aus dem für chromsaures Blei ausgegebenen Mineral von Zi-

mapan in Mexico ausgezogen, und von der er gefunden habe, dafs sie keineswegeş Chrom sei; die kleine Menge, die ihm davon zu Gebot gestanden, und sonstige verhindernde Umstände hätten es ihm unmöglich gemacht zu bestimmen, in wiefern sie mit einem anderen bekannten Körper übereinstimmte; am meisten komme sie mit dem überein, was ich ihm über das Vanadin mitgetheilt habe. Diese Probe war in der That Vanadinoxyd, und da ich in meiner Sammlung das erwähnte Mineral besafs, so überzeugte ich mich bald, dafs es basisches vanadinsaures Blei war. Taberg in Schweden und Zimapan in Mexico sind also die bis jetzt bekannten Orte, wo Vanadin vorkommt, wiewohl man bis jetzt noch nicht weifs, in welcher Form und welchen Verbindungen es sich an ersterem Orte findet.

Antimon. Dessen Krystallform.

Marx *) hat die Krystallform des Antimons untersucht; nach ihm ist sie ein Rhomboëder, dessen Winkel denen des Würfels so nahe kommen, dafs man bei flüchtiger Betrachtung der fast microscopischen Krystalle, wie sie gewöhnlich auf dem geschmolzenen Metall erhalten werden können, sie für Würfel halten könnte. Allein sowohl aus den Durchgängen, die man aus gröfseren Antimonstücken schlagen kann, als auch aus den unvollkommenen und mit microscopischen Krystallen bedeckten, oft doppelt dreiseitigen Pyramiden, wie sie in der inneren Höhlung eines Antimonstücks hervorstehen, wenn man nach Erstarrung der äufseren Masse die noch flüssige innere ausgegossen hat, sieht man deutlich, dafs die Krystalle zu dem rhomboëdrischen System gehören, und folglich von dem allgemeineren Verhältnifs der meisten anderen Metalle abwei-

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 211.

chen, deren Krystalle zu dem regulären System gehören.

Arsenikgehalt im Antimon.

In neuerer Zeit ist man auf den Arsenikgehalt des Schwefelantimons sehr aufmerksam geworden, besonders nachdem Serullas nachgewiesen hatte, dafs diese Verunreinigung in bemerklicher Menge in die medicinischen Antimonpräparate mit übergehe. Derselbe fand, dafs ein solches Antimon, wenn es mit Kalium reducirt oder damit zusammengeschmolzen worden sei, in Wasser ein Wasserstoffgas entwickele, welches unverkennbar nach Arsenikwasserstoff rieche. Elsner *) hat die meisten pharmaceutischen Antimonpräparate einer Prüfung unterworfen, und dabei gefunden, dafs selbst solche, die man nach der von Serullas gegebenen Probe arsenikfrei findet, vor'm Löthrohr im Reductionsfeuer, mit oder ohne kohlensaures Natron, sehr deutlichen Arsenikgeruch geben. Dafs ein Arsenikgehalt in einem Arzneimittel, welches innerlich gegeben wird, sehr bedenklich sein müsse, ist ganz klar, wiewohl von der anderen Seite auch eingeworfen werden könnte, dafs wohl wenig davon zu fürchten sein möchte, da es sich nach einem so langen und allgemeinen Gebrauch dieser Mittel nicht durch irgend eine schädliche Wirkung verrathen habe, sondern nur in Folge der durch die Fortschritte der Wissenschaft vermehrten und erleichterten Entdeckungsmittel entdeckt worden sei. Indessen hat der Tartarus antimonialis schon zuweilen bedenkliche Zufälle verursacht, und es entsteht dabei immer die Frage, ob sie nicht einem Arsenikgehalt zuzuschreiben seien. Serullas glaubte dieses Präparat frei davon. Elsner zeigt, dafs dem nicht so ist, und ich selbst habe

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 326.

mehrere Male gefunden, dafs das vor'm Löthrohr aus diesem. Präparat reducirte Antimon bei starkem Blasen deutlich nach Arsenik roch. Wahrscheinlich glaubte man, das Arsenik werde, da es kein basisches Oxyd bildet, nicht in den Tartarus antimonialis eingehen; allein die Existenz dieses Präparats gründet sich nicht auf das Hinzukommen einer Basis, sondern einer schwachen Säure, daher bilden alle schwächeren Metallsäuren, Borsäure, Galläpfelsäure, Gerbstoff u. a., analoge Verbindungen, und das Antimonoxyd wird daraus nicht von Alkalien, sondern von Säuren niedergeschlagen. Zur Bereitung von Tartarus antimonialis und Kermes, überhaupt der innerlich angewandten Präparate, ein arsenikfreies Antimon zu bekommen, ist demnach eine grofse Sicherheit. Eine solche Methode ist von Duflos *) angegeben worden, welcher die Wegtreibung des Arseniks als Fluorarsenik zu Grunde liegt. Folgendes ist die Vorschrift dazu: 8 Th. Regulus antimonii, so wie er im Handel vorkommt **), werden zu Pulver gerieben und in der Wärme in einer Porzellanschaale mit 12 Th. conc. Schwefelsäure unter beständigem Umrühren behandelt, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt; darauf setzt man, unter grofser Vorsicht, in kleinen Antheilen Wasser hinzu, bis das Ganze in eine grau-

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met., I. 56.

**) Will man sich seinen Regulus selbst bereiten, so gibt dafür Duflos folgende Methode als die vortheilhafteste von allen an: Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 Th. feingeriebenem Schwefelantimon, 1 Th. trocknem kohlensauren Natron und 0,125 Th. Kohlenpulver in einem geräumigen Tiegel, bis die Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliefst, worauf man sie ausgiefst. Man erhält so 0,71 Metall. Die Schlacke ist Schwefelnatrium.

weiſse, aufgequollene Masse verwandelt ist, welche in eine Schaale von Platin oder in Ermangelung einer solchen, in eine Schaale von Regulus Antimonii gebracht wird, die man sich für beständig zu diesem Endzweck gieſsen läſst. Die Masse wird nun, je nach dem vermutheten Arsenikgehalt, mit 3 bis 6 Th. Schwefelsäure und 1 bis 2 Th. Fluſsspath vermischt, und mit einem Spatel von Platin oder Antimon wohl umgerührt, so lange sich noch der Geruch nach Fluorwasserstoffsäure entwickelt. Die letztere Säure verwandelt hierbei die arsenige Säure in Fluorarsenik, welches flüchtig ist und in Dampfgestalt entweicht. Nach Beendigung dieser Arbeit wird die Masse mit Wasser angerührt, und nach dem Auswaschen der Säure getrocknet. Duflos betrachtet sie als überbasisches schwefelsaures Antimonoxyd. Braucht man reducirtes Antimon, so mengt man sie mit ihrem halben Gewicht Weinstein und schmilzt bei gelinder Wärme in einem bedeckten Tiegel. — Ich halte es für sehr wichtig, daſs mit allem Antimon, welches zur Bereitung von Tartarus antimonialis gebraucht wird, eine solche Reinigung vorgenommen werde. Vielleicht könnte die Operation auf folgende Weise vereinfacht werden: Man bereitet Antimonoxyd nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe, indem man vollständig geröstetes Schwefelantimon mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichts Schwefelantimon mengt und schmilzt. Das Oxyd wird auf einem Reibstein mit Wasser und $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Fluſsspath fein gerieben, getrocknet und im Platintiegel mit so viel Schwefelsäure vermischt, daſs die Masse einen dünnen Brei bildet; darauf wird der Tiegel gelinde erhitzt, bis alle Fluſssäure verdampft ist, indem man dabei den Tiegel nothwendig so stellen muſs, daſs die Dämpfe vollstän-

dig aus dem Laboratorium abgeleitet werden. Da diese Masse kein anderes Wasser als das der Schwefelsäure enthält, so hat man auch keine Zersetzung von Fluorarsenik zu befürchten. Vermittelst eines Platintiegels von gewöhnlicher Gröfse läfst sich auf diese Weise das Material zu grofsen Quantitäten Tartarus antimonialis bereiten, und braucht man noch gröfsere Massen, so vertheilt man sie in einzelne Portionen, so viel als jedesmal der Tiegel auf einmal fafst.

Tellur bildet mit Wasserstoff keine starre Verbindung.

Zu den Versuchen, durch welche Magnus nachgewiesen hat, dafs es keine starre Verbindung zwischen Tellur und Wasserstoff gibt (Jahresb. 1829, pag. 119.), verdient noch folgender hinzugefügt zu werden *). Da es sich gezeigt hatte, dafs sowohl Arsenik als Phosphor die Eigenschaft haben, mit Wasserstoff eine solche starre Verbindung zu bilden, wenn man Arsenikkalium und Phosphorkalium in Wasser auflöst, so machte Magnus Tellurkalium und löste es in Wasser auf; allein hierdurch entstand Nichts, was den Wasserstoffverbindungen des Arseniks und Phosphors entsprach, wodurch sich das Verwandtschafts-Verhältnifs des Tellurs zum Schwefel und Selen noch ferner bestätigt, indem auch diese keine ähnliche Verbindung bilden.

Titan, dessen Reduction.

Rose fand, dafs beim Erhitzen von Chlortitan-Ammoniak ein Theil sublimirt, ein anderer aber reducirt wird, und das Metall mit seiner eigenthümlichen Farbe und glänzend zurückläfst; dieser reducirte Theil macht aber nur eine kleine Menge des im Salz enthaltenen Metalls aus (Jahresb. 1831, p. 153.). Liebig **) hat diese Reductionsmethode so verbes-

sert,

*) Poggendorff's Annal. XVII. 525.

**) Privatim mitgetheilt.

sert, daſs man dadurch den ganzen Titangehalt reducirt bekommt. Chlortitan wird in eine, an einer Röhre ausgeblasene Glaskugel gebracht, und dann bis zur Sättigung Ammoniakgas hindurchgeleitet. Alsdann wird die Röhre, nahe an der Kugel, über einer Argand'schen Spirituslampe bis zum Glühen erhitzt, und, indem man zugleich mit einer anderen Lampe die Kugel erhitzt, fortwährend Ammoniakgas hindurchgeleitet. Indem hierbei die verflüchtigte Portion Salz nebst dem überschüssigen Ammoniak durch die erhitzte Stelle der Röhre getrieben wird, wird sie daselbst reducirt und setzt alles Titan ab, so daſs der auf der anderen Seite condensirte Salmiak ganz titanfrei ist. — Diese Methode ist es, deren ich mich zur Reduction des Vanadiums bediente, p. 101.

Gold.
Knallgold.

Dumas *) hat eine Untersuchung über das Knallgold angestellt. Unsere Kenntniſs von der Natur dieses Präparats ist bis jetzt noch nicht so bestimmt, daſs nicht eine erneuerte Untersuchung desselben zu sicherern Resultaten führen könnte. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung scheint aus der zweifachen Ansicht über die Zusammensetzung des Knallsilbers, wie sie aus Serullas's Versuchen (Jahresb. 1831, p. 113.) hervorgegangen war, genommen zu sein. — Die Meinungen über die Zusammensetzung des Knallgoldes können, nach Dumas, dreierlei sein. Nach der ersten, längst angenommenen, wird das Knallgold als eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak und Wasser betrachtet; nach der zweiten besteht es aus einer Verbindung von Stickstoff-Gold und Wasser, und nach der dritten, welche Dumas eigenthümlich ist, ist es eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 167.

Verbindung von Goldstickstoff mit Ammoniak und Wasser, analog zu betrachten der von Gay-Lussac und Thénard entdeckten Verbindung von Kalium, Stickstoff und Wasserstoff, in der, nach seiner Ansicht, Stickstoffkalium wahrscheinlich die Rolle einer Säure in Beziehung auf den Stickstoff-Wasserstoff spiele; (dieses Verhältnifs scheint jedoch, durch Schreib- oder Druckfehler, umgekehrt worden zu sein). Um zu entscheiden, welche von diesen Vermuthungen dem wahren Verhältnifs am nächsten komme, war eine Analyse nothwendig, die er nach der Methode anstellte, wie man organische Körper durch Glühen mit einem Metalloxyd analysirt; nur wählte er hierzu Bleioxyd, statt Kupferoxyd, weil er glaubte, dafs Despretz's Versuche über das Verhalten des im Ammoniakgas erhitzten Kupfers, zu vermuthen berechtigten, es könne Stickstoff-Kupfer entstehen. Auf diese Weise wurde der Stickstoffgehalt des Knallgoldes und das erhaltene Wasser bestimmt, der Goldgehalt aber durch Schmelzen mit Schwefel. Zuerst untersuchte er das aus Chlorgold-Lösung durch Ammoniak gefällte Knallgold, welches Chlor enthält, und fand es folgendermaafsen zusammengesetzt:

Gold	73,00
Stickstoff	5,00
Ammoniak	6,00
Chlor	4,50
Wasser	11,50

Hieraus berechnet Dumas die Zusammensetzung zu folgender Formel, die ich mit seinen eigenen Zahlen wiedergebe:

$(Au^4 N^4 + N^4 H^{12}) + (Au^2 Cl^2 + N^4 H^{12}) + 9\dot{H}$,

was in Allem 6 At. Gold, 2 At. Chlor, 9 At. Sauerstoff, 12 At. Stickstoff und 42 Atome Wasserstoff

ausmacht, und so nahe mit dem gefundenen Resultat übereinstimmt, dafs die Abweichungen wohl als Beobachtungsfehler zu betrachten sind, den Wassergehalt ausgenommen, der bei der Analyse, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt und Wasser wurde, bis zu 0,26 vom Gewicht des Knallgoldes ging, statt bis zu 0,22. — In einer Untersuchung von so schwieriger Beschaffenheit, wie diese, nicht zu vollkommen genauen Resultaten zu gelangen, ist verzeihlich; jedem, der es versuchen würde, möchte es wohl nicht besser gehen. Wäre diese Analyse richtig, so könnte nicht geleugnet werden, dafs in Dumas's theoretischer Ansicht eine Wahrscheinlichkeit läge; allein es ist leicht nachzuweisen, dafs die durch verschiedene analytische Versuche zusammengebrachten Resultate nicht richtig mit einander übereinstimmen. — Was zuerst im Allgemeinen die Beschaffenheit des analysirten Präparats betrifft, so ist es bekannt, und von Dumas selbst angegeben, dafs das chlorhaltige Knallgold beim Auswaschen zuerst viel, und dann immer weniger Chlorgold, und vielleicht auch Salmiak, verliert, bis es zuletzt fast chlorfrei geworden ist. Dumas giebt an, dafs er es zur Analyse genommen habe, nachdem das ablaufende Waschwasser *kaum mehr das salpetersaure Silber gefällt hätte.* Daraus ist es klar, dafs, was er analysirte, keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemenge von Knallgold mit den basischen Ammoniakverbindung war, die das Ammoniak im ersten Augenblick niederschlägt und die durch fortfahrendes Auswaschen unaufhörlich zersetzt wird. Bestimmte Verhältnisse hierbei zu suchen, ist also ganz zwecklos. Allein aufserdem läfst es sich leicht beweisen, dafs das Resultat der Analyse nicht richtig sein kann, weil bei der Bildung von Knallgold aus

in Wasser aufgelöstem Goldchlorid und Ammoniak weder Sauerstoffgas noch Stickgas entwickelt wird, sondern zwischen den wirkenden Stoffen die Bestandtheile sich gerade austauschen, der Niederschlag mag nun zusammengesetzt sein wie er will. Bei einer näheren Beleuchtung der obigen Formel findet man, daſs wenn man den Wasserstoff mit Stickstoff und Sauerstoff zu Ammoniak und Wasser zusammenpaart, zur Verbindung mit dem Gold 4 Atome Chlor fehlen; man hat nämlich 12 At. Ammoniak ($12N+36H$), 3 At. Wasser ($3O+6H$) und 6 At. Gold, 6 At. Sauerstoff und 2 At. Chlor. Da das Goldoxyd aus 2 At. Gold und 3 At. Sauerstoff besteht, so entsprechen 6 At. Sauerstoff 4 At. Gold. Es bleiben nun 2 At. Gold und 2 At. Chlor, die gerade 2 At. Goldchlorür geben würden; da bei dem Versuche das Chlorid ($=AuCl^3$) angewendet wird, so ist es klar, daſs 4 Atome Chlor fehlen, die, ohne sich mit Sauerstoff auszutauschen, nicht anders wegkommen konnten, als daſs Ammoniak zersetzt und Stickgas entwickelt wurde, wovon man aber bei der Bereitung des Knallgoldes keine Spur bemerkt. Es läſst sich daher mit völliger Gewiſsheit sagen, daſs die von Dumas aufgestellte Formel nicht den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung dieser Art von Knallgold gibt.

Dumas untersuchte darauf die Zusammensetzung des reinen Knallgolds, wie er es durch Digestion von reinem Goldoxyd mit Ammoniak erhielt. Es bestand nach ihm aus:

	Versuch	berechnet	Atome
Gold	76,1	77,6	2
Stickstoff	9,0	11,0	4
Wasserstoff	14,9	2,3	12
Sauerstoff		9,1	3

Die Rechnung gründet sich auf folgende Formel:

$$Au^2N^2+N^2H^6+H^6O^3,$$

nach der das reine Knallgold ein Salz aus 2 Atomen Ammoniak, 2 At. Stickstoffgold, hier als Säure betrachtet, und 3 At. Wasser wäre. Will man diese Formel anders umschreiben, so bekommt man z. B.

$$\dddot{Au} + 2 NH^3,$$

oder 1 At. Goldoxyd und 2 At. Ammoniak, worin ebenfalls 2 At. Gold, 3 At. Sauerstoff, 4 At. Stickstoff und 12 At. Wasserstoff enthalten sind. Allein hier weicht das Resultat der Analyse so bedeutend von dem der Rechnung ab, wie z. B. mit $1\frac{1}{2}$ p. C. Gold, 2 p. C. Stickstoff und $3\frac{1}{2}$ p. C. im Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt, dafs diese grofsen Abweichungen bestimmt beweisen, dafs die Formel falsch ist, wenn die Analyse einiges Vertrauen verdient, oder umgekehrt; und nach dieser Darstellung wissen wir also über die Natur des Knallgoldes nicht mehr, als wir schon darüber gewufst haben. — So viel möchte indessen bemerkt werden können, dafs der Schlufs, weil es eine Verbindung zwischen Kalium und Stickstoff gibt, von der bei keinem anderen Metall eine analoge aufzuweisen ist, so gibt es auch eine Verbindung zwischen Gold und Stickstoff, bis jetzt noch nicht wahrscheinlicher ist, als der, dafs, weil sich das Goldoxyd mit Kali, Natron, Baryt etc. verbindet, so verbindet es sich auch mit Ammoniak.

Goldpurpur.

Noch eine andere Gold-Verbindung, die allen unseren Bemühungen, mit Sicherheit die Natur ihrer Zusammensetzung zu erforschen, getrotzt hat, ist der Purpur des Cassius. Er ist nun der Gegenstand einer Untersuchung von Buisson *) gewesen, sowohl in Betreff seiner Bereitung, als in Betreff seiner Zusammensetzungsweise. Die Vorschrift für

*) Journal de Pharmacie, XVI. 629.

seine Bereitung ist nach ihm folgende: 7 Th. Gold werden in Königswasser aufgelöst, und die überschüssige Säure so weit wie möglich abgedampft: 2 Th. Zinn werden in neutrales Chloridsalz verwandelt und 1 Th. Zinn in Salzsäure aufgelöst, und dadurch neutrales Chlorür erhalten. Das Goldsalz wird in 2 Quart reinem Wasser aufgelöst, mit dem Zinnchlorid wohl vermischt, und alsdann die Auflösung des Chlorürs allmählig in kleinen Antheilen und unter fleifsigem Umrühren zugesetzt. Nach Buisson's Behauptung bekommt man niemals einen schönen Purpur, wenn nicht in der Auflösung viel Zinnchlórid enthalten ist. Nach seiner Analyse besteht der Goldpurpur aus Gold 28,5, Zinnoxyd 65,9, Chlor 5,2 (Verlust 0,4). Wiewohl diese Analyse in Betreff des Gold- und Zinnoxydgehalts nahe mit der meinigen übereinstimmt *), so ist sie doch bestimmt darin fehlerhaft, dafs sie keinen Wassergehalt angibt, und statt dessen Chlor als wesentlichen Bestandtheil aufnimmt. Aufserdem liegt darin eine Unrichtigkeit, dafs das Zinn im Maximum der Oxydation angegeben ist, da das Chlor mit Zinn, und nicht mit Zinnoxyd verbunden sein mufs. Die Gegenwart des Wassers ist für die Farbe der Verbindung so wesentlich, dafs sie nach Austreibung desselben ziegelroth wird, wie ein fein vertheiltes Gemenge von Gold mit einem weifsen Pulver. Bei meiner Analyse wurde der Wassergehalt durch Glühen in einer Retorte bestimmt, und es mufste dabei Salzsäure oder Zinnchlorid erhalten werden, wenn letzteres in der Verbindung enthalten gewesen wäre. Buisson hält die Verbindung für weiter nichts als für ein mechani-

*) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1813. p. 191. Die Analyse gab Gold 28, Zinnoxyd 64, Wasser 7,6, Verlust 0,4.

sches Gemenge von Zinnoxyd mit äufserst fein vertheiltem Gold, welches in diesem Zustande der äufsersten Vertheilung die rothe Farbe hervorbringe. Unstreitig werden Viele diese Ansicht theilen. Robiquet suchte zu zeigen, dafs sie noch nicht als entschieden richtig zu betrachten sei *), weil die rothe Farbe, die Chlorid organischen Stoffen ertheilt, ganz von derselben Art sei, wie im Goldpurpur, ohne dafs doch in diesem Falle eine Spur von reducirtem Gold zu bemerken wäre. — In einem späteren Zusatz hat Buisson **) Robiquet's Einwurf beantwortet, und dabei drei eigene Versuche angeführt, die beweisen sollen, dafs das Gold im Purpur in metallischer Form enthalten sei. Der eine davon ist, dafs Quecksilber bei +100° bis 150° mit dem Purpur zusammengerieben, das Gold daraus aufnimmt und ihn entfärbt. Allein diefs beweist nichts mehr, als dafs das Gold, wenn es oxydirt vorhanden ist, bei dieser Temperatur vom Quecksilber reducirt wird, wie es auch mit blofsem Goldoxyd geschehen würde. Der zweite ist, dafs Goldchlorid, auf Oxalsäure getropft, purpurfarben wurde, man wisse aber, dafs die Säure die Eigenschaft hat, das Gold zu reduciren. Dieser Versuch wäre besonders entscheidend, da sich dabei das Gold nicht anders als in Metallform absetzen könnte. Inzwischen habe ich ihn ohne Erfolg wiederholt, sowohl mit saurem, als mit neutralem Goldchlorid und Chlorgoldkalium; es zeigte sich keine Purpurfarbe, die Masse mochte, vor dem Hinzukommen von Flüssigkeit, noch so gut zusammengerieben und die Oxalsäure in noch so grofsem Ueberschufs vorhanden sein. Der stärkste Ge-

*) Journal de Pharm. XVI. 693.
**) A. a. O. pag. 756.

genbeweis besteht, wie ich glaube, darin, dafs der Goldpurpur mit Beibehaltung seiner Farbe in kaustischem Ammoniak löslich ist, und dafs seine eigentliche Farbe mit der Austreibung des Wassers verschwindet, und dafür diejenige zum Vorschein kommt, welche dem fein vertheilten reducirten Gold eigenthümlich ist.

Electropositive Metalle. Phosphorkalium.

Der Ordnung wegen ist hier, in Betreff der Darstellung von Phosphorkalium, auf die von Magnus angegebene Methode zu verweisen, die in diesem Bericht schon pag. 52. beim Phosphorwasserstoff angeführt wurde.

Technische Gewinnung von Kali aus Feldspath.

Fuchs *) hat eine Methode angegeben, aus Feldspath und Glimmer fabrikmäfsig Pottasche zu bereiten. Die Mineralien werden gepulvert, mit gebranntem Kalk gemengt und in einem Calcinirofen gebrannt; die so erhaltene Fritte wird eine Zeit lang der Einwirkung der Luft und ihrer Feuchtigkeit ausgesetzt, und alsdann ausgelaugt. Das Kali wird vom Wasser aufgelöst, und es bleibt ein Doppelsilicat von Kalkerde und Thonerde zurück. Auf diese Weise soll Feldspath ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichts Pottasche liefern.

Baryumsuperoxyd.

In seiner vortrefflichen Arbeit über die Veränderungen des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre **) gibt De Saussure folgende Bildungsweise von Baryumsuperoxyd an: wenn nähmlich die Luft in den Ballons bei einer Temperatur von +20° bis 25° während 14 Tagen täglich mit Barytwasser geschüttelt, und dieses bei einer Temperatur unter +10° einige Tage lang stehen gelassen worden war, schossen daraus Krystalle von 3 bis 4 Millimeter Durch-

*) Journal of the royal Institution, I. 184.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 23.

messer an, die Baryumsuperoxydhydrat waren, welches sich durch Oxydation in der Luft gebildet hatte und nicht schon vorher in dem angewandten Barytwasser enthalten war. Man braucht nur, fügt er hinzu, einige Tropfen verdünntes Barytwasser in eine grofse Flasche fallen zu lassen, diese dann zu verkorken und 3 bis 4 Wochen lang bei einer Temperatur zwischen +5° und 10° stehen zu lassen, so bilden sich darin fast unlösliche Krystalle vom Hydrat des Superoxyds.

Entdeckung von Baryt- und Strontianerde in Kalkerde.

Andrews *) gibt eine ganz einfache Methode an, die Gegenwart von Baryt- und Strontianerde in Kalkerde zu entdecken; sie gründet sich im Ganzen auf eine von Bucholz vorgeschlagene Methode. Man verwandelt die Kalkerde in kohlensaure, löst sie in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ab, und glüht in einem Tiegel, bis die Bestandtheile der Salpetersäure ausgetrieben sind, kocht alsdann den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Da Baryt- und Strontianerde in Wasser weit löslicher sind als Kalkerde, so werden sie hierbei vorzugsweise aufgelöst. Bei Vermischung der filtrirten Lösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz entsteht ein Niederschlag, wenn eine jener Erden vorhanden war; und kocht man schwefelsaure Strontianerde mit Wasser, so dafs sich davon eine Auflösung bildet, und vermischt diese mit dem Kalkwasser, so trübt es sich, wenn es Baryterde enthielt, bleibt aber klar, wenn es Strontianerde war. Derselbe Vorschlag zur Anwendung des aufgelösten Strontiansalzes ist auch von Brandes gemacht worden **).

Nach Göbel's Angabe ***) kann man stets mit Erglühen der

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. VII. 404.
**) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 118.
***) A. a. O. I. 488.

Kalkerde beim Löschen. Sicherheit kaustischen Kalk beim Löschen zum Glühen bringen, wenn man gehörig gebrannten Cararischen Marmor, zu etwa 2 Drachmen oder $\frac{1}{2}$ Unze, als gröbliches Pulver in eine Schaale legt und vermittelst der Spritzflasche einen feinen Wasserstrahl darauf spritzen läſst, so daſs viele Körner auf einmal davon getroffen werden. Die Masse geräth dann in's Glühen, was 15 bis 25 Secunden anhält. Mir hat dieſs nicht glücken wollen.

Magnesium. Im letzten Jahresb., p. 98., erwähnte ich, daſs es Bussy gelungen sei, durch Behandlung von Chlormagnesium mit Kalium das Metall der Talkerde darzustellen, und daſs dieses Metall weder das Wasser zersetze, noch sich in der Luft oxydire. Liebig *) hat diese Angabe bestätigt und eine leichtere Darstellungsweise für das Magnesium angegeben. Zur Bereitung von wasserfreiem Chlormagnesium, vermischt man die Auflösungen von gleichen Theilen salzsaurer Talkerde und Salmiak mit einander und dampft zur Trockne ab. Diese Masse wird in kleinen Antheilen nach einander in einen glühenden Platintiegel geworfen. Nachdem dieſs geschehen und die Masse, ohne Salmiak zu geben, ruhig flieſst, wird sie vom Feuer genommen. Sie ist durchscheinend, blättrig, krystallinisch, glimmerartig und ist wasserfreies Chlormagnesium. Auf den Boden einer geraden, an dem einen Ende zugeschmolzenen, 3 bis 4 Linien weiten Glasröhre legt man 10 bis 20 Stück erbsengroſse Kaliumkugeln und darüber Stücke von Chlormagnesium. Diese werden zwischen glühenden Kohlen erhitzt, so daſs sie eben zu schmelzen anfangen, und in diesem Augenblick neigt man die Röhre, so daſs das darunter liegende geschmolzene

*) Poggendorff's Annal., XIX. 139.

Kalium zwischen das Chlormagnesium fliefst, wobei denn das Magnesium unter starker Feuererscheinung reducirt wird. Wird nun diese Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so bekommt man eine Menge silberweifser, harter und glänzender Kügelchen von Magnesium, die sich hämmern und feilen lassen, und in kaltem und warmem Wasser unveränderlich sind. Mit Chlorkalium als Flufs bedeckt und in einem Tiegel erhitzt, lassen sie sich bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht zu übersteigen scheint. Von Säuren, selbst schwachen, wird das Magnesium unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Bei einer Temperatur, wobei grünes Glas erweicht, entzündet es sich und verbrennt mit vielem Glanz. Die innere Seite des Gefäfses überkleidet sich dabei mit Talkerde, und auf der Stelle, wo das Metall lag, entsteht ein schwarzer Flecken, vermuthlich von reducirtem Kiesel. Mit Schwefel verbindet es sich nicht beim Schmelzen, aber in Chlorgas entzündet es sich.

Manganoxydul.

Erhitzt man, nach Despretz *), Manganoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas bei der Temperatur, die eine gute Schmiedeesse gibt, so erhält man geschmolzenes Manganoxydul von sehr schöner grüner Farbe. — Zur Abscheidung von Blei- oder Manganoxyd bei analytischen Versuchen schlägt Becquerel **) die Anwendung des positiven Pols der electrischen Säule vor; beide Oxyde setzen sich auf den positiven Leiter, der hier von Platin sein mufs, als Superoxyde ab.

Mangansäure.

Hünefeld ***) hat eine Methode angegeben,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 222.
**) A. a. O. pag. 380.
***) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 184.

die Mangansäure in einem solchen Zustande darzustellen, daſs sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne, in Wasser unlösliche Verbindung wird mit warmem Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Mangansäure, und die ganze Masse läſst sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als daſs sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Mangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde entdecken. — Als trockne Mangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Mangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und in schwefelsaures Manganoxyd verwandelt. Wird Mangansäure sehr genau mit Kali gesättigt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Kali grün wird, aber ohne Gas-Entwickelung.

Mitscherlich hat mir privatim die von ihm

gemachte Entdeckung mitgetheilt, daſs die gewöhnlichen rothen Verbindungen von Mangansäure mit Basen eine Säure enthalten, die aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht, und daſs sie mit den oxychlorsauren Salzen isomorph sind; die grünen Mangansalze dagegen enthalten eine Säure, die aus 1 At. Mangan und 3 At. Sauerstoff besteht, und sind mit den schwefelsauren und chromsauren Salzen isomorph. Versucht man diese letztere Säure abzuscheiden, so wird sie in Manganoxyd und die höhere Säure zersetzt. Diese Säuren würden die Nahmen *Mangansäure* und *Oxymangansäure* bekommen können.

Zink, Auflösung in Schwefelsäure.

A. de la Rive *) hat bemerkt, daſs sich destillirtes Zink weit langsamer in verdünnter Schwefelsäure auflöst, als das gewöhnliche im Handel vorkommende Zink. Die Ursache dieses Verhaltens glaubt er in dem Umstand gefunden zu haben, daſs das undestillirte Zink fremde Metalle, besonders Eisen, enthält, welches, da es darin ungleichförmig vertheilt enthalten ist, electronegativere Stellen bildet, und es dadurch in denselben Zustand versetzt, wie wenn z. B. destillirtes Zink an einem dicken Platindrath befestigt ist, in welchem Zustand es in einer gegebenen Zeit doppelt so viel Wasserstoffgas als für sich allein entwickelt. Ferner hat er ausgemittelt, daſs das Gemische von Schwefelsäure und Wasser, welches am schnellsten das Zink auflöst, auch dasjenige ist, welches am besten für sich die Electricität leitet. Eine Säure, die zwischen 30 und 50 p. C. Schwefelsäure enthält, löst am schnellsten auf, und ihr Leitungsvermögen vermindert sich eben sowohl, wenn sie bis zu einem geringeren Gehalt als 30 p. C.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 425.

verdünnt, als wenn dieser Gehalt über 50 p. C. vermehrt wird.

Fremde Stoffe im Zink.

Berthier hat eine Legirung von Zink und Eisen untersucht, die sich in warzenförmigen Massen in den eisernen Gefäſsen festsetzt, in denen auf den Zinkhütten das überdestillirte Zink zu einer Masse zusammengeschmolzen wird. Sie bestand in 100 Th. aus 5 Th. Eisen, 94,76 Th. Zink und 0,24 Th. Kohle (Plombagine).

Schindler *) hat das im Handel vorkommende Zink untersucht, und darin Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer, Nickel, Kobalt, Mangan, Kohle und eine kleine Menge Uran gefunden. Der unlösliche Rückstand vom Zink hinterlieſs, nach dem Auskochen mit Salzsäure, eine geringe Menge einer schwarzen Masse, die nach der Auflösung in Salpetersäure und Neutralisirung mit Galläpfelinfusion einen braunen, und mit Cyaneisenkalium einen rothen Niederschlag gab, und sich nach der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak wieder mit grauer Farbe darin auflöste. Durch kaustisches Ammoniak wurde sie nicht gefällt, wurde aber grün. Aus diesem Verhalten schlieſst Schindler, daſs es Uran gewesen sei. Dabei wäre jedoch zu bemerken, daſs Uran mit Salpetersäure gelb wird und sich in kohlensaurem Ammoniak mit gelber Farbe auflöst, so wie es auch von kaustischem Ammoniak, ohne aufgelöst zu werden, gelb gefällt wird.

Legirungen von Zink, Blei und Zinn.

A. F. und L. F. Svanberg **) haben die im vorigen Jahresb., p. 93., angeführten Versuche von Rudberg über den Erstarrungspunkt zusammengeschmolzener Metalle fortgesetzt, und diese Ver-

*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 167.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. 205.

suche auf die Legirungen dreier Metalle, nähmlich Zink, Blei und Zinn, ausgedehnt. Indem ich in Betreff der Einzelnheiten auf ihre Abhandlung verweise, erwähne ich hier nur, daſs die Legirung, die den unveränderlichen oder fixen Punkt bildete, stets $ZnSn^3 + 2PbSn^3$ war, in welchen Verhältnissen diese Metalle auch übrigens zusammengeschmolzen wurden. Ihre Abhandlung enthält auſserdem interessante Discussionen über die mit der Temperatur eintretenden Veränderungen der specifischen Wärme.

Krystallisirtes Zinkoxydhydrat.

Schindler*) hat gezeigt, daſs man Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten kann, wenn man Zink mit Eisen zusammenbindet und in kaustisches Ammoniak legt, in einem Gefäſse, worin der Luftzutritt verhindert werden kann. Es entsteht eine mehrere Tage lang anhaltende Gasentwickelung, und wenn sie aufhört, findet man die innere Seite des Glases und das Zink mit einer Kruste von kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen überzogen, die in der Luft unveränderlich sind und, nach Versuchen, aus 81,62 Zinkoxyd und 18,36 Wasser bestehen, was $\dot{Z}n\dot{\dot{H}}$ ist. Schon fertig gebildetes Zinkoxyd wird nur wenig von kaustischem Ammoniak aufgelöst; wird aber letzterem ganz wenig von einem Salz, besonders einem phosphorsauren, wenn es auch Kali zur Basis hat, zugemischt, so löst sich das Zinkoxyd sogleich auf.

Schwefelzink.

Derselbe hat ferner den Niederschlag untersucht, den man aus einer neutralen Zinkauflösung durch Schwefelwasserstoffgas erhält. Entwickelt sich letzteres sehr langsam, so erhält man das Schwefelzink zuletzt zusammenhängend als dichte, fast blätt-

*) Geiger's Magazin für Pharmacie, 1830. Aug. 174.

rige, gelblich durchschimmernde Masse, und gegen das Ende, wenn die Gasentwickelung so langsam ist, dafs die Absorption in der Gasentwickelungs-Röhre selbst geschieht, so bekommt man es sogar in kleinen Krystallen. Das gefällte compacte Schwefelzink bestand aus 84,3 Schwefelzink und 15,7 Wasser, was von jedem ein Atom ausmacht. Da Geiger und Reimann früher nur 10,7 p. C. gefunden haben, so bleibt es vorläufig unentschieden, ob hier das Wasser in wirklicher chemischer Verbindung vorhanden sei, wie allerdings seine grofse Menge vermuthen läfst.

Analysen von Roheisen, Stabeisen und Stahl.

Folgende analytische Resultate von Untersuchungen von Roheisen, Stabeisen und Stahl sind angeblich *) von Gay-Lussac und Wilson erhalten worden:

Roheisen.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Phosphor.	Mangan.	Eisen.	Brennmaterial.
Walliserland, graues	0,02450	0,01620	0,00780	Spur	0,95150	Coaks
desgl.	0,02550	0,01200	0,00440	-	0,95310	-
desgl.	0,01666	0,03000	0,00492	-	0,94842	-
Franche Comté	0,02800	0,01160	0,00351	-	0,95689	-
Creusot	0,02021	0,03490	0,00604	-	0,93885	-
Champagne	0,02100	0,01060	0,00869	-	0,95971	-
Berry	0,02319	0,01920	0,00188	-	0,95573	Holz u. Coaks
Nivernais	0,02254	0,01030	0,01043	-	0,95673	Holzkohle
Champagne, weifses	0,02324	0,00840	0,00703	-	0,96133	Holz
Isere	0,02636	0,00260	0,00280	0,02137	0,94687	-
Siegen	0,02690	0,00230	0,00162	0,02590	0,94338	-
Coblenz	0,02441	0,00230	0,00185	0,02490	0,94654	-

Stab-

*) Journal of Science, Litt. and Art, 1830, Jan. to March pag. 204.

Stabeisen.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Phosphor.	Mangan.
Schwedisches, beste Sorte	0,00293	Spur	0,00077	Spur
Desgl.	0,00240	0,00025	Spur	-
Creusot	0,00159	Spur	0,00412	-
Champagne . . .	0,00193	0,00015	0,00210	-
Eisen-Abfälle, Paris	0,00245	0,00020	0,00160	-
Berry	0,00162	Spur	0,00177	-
Mosler, kaltbrüchiges	0,00144	0,00070	0,00510	-

Stahl.

Ort der Gewinnung.	Kohlenstoff.	Kiesel.	Mangan.	Eisensorten.
Bester englischer Gufsstahl	0,00625	0,00030	Spur	Dannemora-Eisen
Isere, Gufsstahl . .	0,00651	Spur	-	Isere
Gufsstahl 1ster Qualität	0,00654	0,00040	-	Französisch.
- 2ter -	0,00936	0,00080	-	-

Es wäre von sehr grofsem Interesse, die hierbei angewendeten analytischen Methoden kennen zu lernen, besonders in Betreff des Kohlenstoffgehalts, der etwas zu niedrig zu sein scheint, in Betracht der Mengen, die man früher in diesen Eisenarten annahm.

Krystallisirte Legirung von Zinn u. Eisen.

Lassaigne *) hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefäfses, und setzt sich in dem Zinn ab, wel-

*) Journal de Chimie med. VI. 609.

ches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses läfst sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, dafs die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelst deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und ¼ bis ½ Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr spec. Gewicht bei + 18° ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in starker Weifsglühhitze. Ihr Pulver in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. Im Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Diefs stimmt fast genau mit der Formel $SnFe^3$ überein.

Ammoniak in Eisenoxyd.

Die im Jahresb. 1829, p. 115, erwähnte Beobachtung, dafs Eisen, wenn es sich in feuchter Luft oxydirt, die Bildung von Ammoniak veranlafst, so wie dafs alles natürliche Eisenoxyd ammoniakhaltig ist, hat durch Boussingault *) noch fernere Bestätigung erhalten. In einer Grube zu Marmato in Südamerika liefs er zuerst einen Block vom Erz, welches ein dichtes Eisenoxydhydrat ist, absprengen, und dann in die frisch entblöfste Fläche ein Bohrloch treiben. Als es 8 Zoll tief war, fing er an die Bohrspähne zu sammeln. Vier Unzen davon wurden mit Wasser ausgelaugt, und dieses darauf mit Salzsäure gesättigt und eingetrocknet; dadurch wurden 15 Gran fester Rückstand erhalten, aus welchem bei der Destillation mit gebranntem Kalk kaustisches Ammoniak erhalten wurde.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 334.

Kobaltoxyd zu reinigen.

Liebig *) hat folgende leichte Methode, Kobaltoxyd im Grofsen zu reinigen, angegeben. Das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Th. der gerösteten Masse mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das fein geriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmählig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschufs von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen und so weiter fortgefahren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit $\frac{1}{10}$ Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann läfst man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, dafs das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und dafs nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, dafs nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kieselfreiem kohlensauren Kali vermischt, und so das

*) A. a. O. p. 204.

Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, dafs selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Diefs hat theils darin seinen Grund, dafs das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, dafs geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu erlangen, so lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeifs ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Nickel zu reinigen.

Liebig *) hat ferner eine practische Reinigungsmethode des Nickels von Arsenik vorgeschlagen, für welches die vorhergehende nicht anwendbar ist, da das schwefelsaure Nickeloxyd theils zersetzt, theils aus demselben Grunde, wie das Eisenoxydsalz, unlöslich wird. Das Nickelerz wird gut geröstet, und mit seinem halben Gewicht Flufsspath und mit dem 3- bis $3\frac{1}{2}$ fachen Gewicht von Schwefelsäure vermischt; hierdurch entsteht ein flüchtiges Arsenikfluorid, welches bei gelinder Wärme, unter einem gut ziehenden Schornstein, abgeraucht wird. Die Operation geschieht nach Liebig's Vorschrift in einem bleiernen Kessel, und erfordert beständiges Umrühren der Masse, damit sie sich nicht auf

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIII. 207.

dem Boden festsetze. Duflos *) tadelt den Gebrauch eines Bleikessels, und behauptet, dafs dabei eine Portion Arsenik vom Blei reducirt werde; allein wäre diefs auch hier der Fall, so hätte es wenig zu bedeuten, da es dann aus der Säure abgeschieden wäre, und die Bildung von Arsenikblei voraussetzte. Die Masse wird in einem Tiegel oder Calcinirofen, bei sehr gelinder Hitze, zur Verjagung der freien Schwefelsäure, erhitzt, in Wasser aufgelöst, daraus zuerst das Eisen auf gewöhnliche Weise, und darauf das Nickel niedergeschlagen.

Wismuth in Krystallen zu erhalten.

Quesneville d. J. **) gibt als zuverlässige Methode, Wismuth stets regelmäfsig krystallisirt zu erhalten, folgende an: das Wismuth wird in einem Tiegel geschmolzen und von Zeit zu Zeit Stücke von Salpeter darauf geworfen; so erhält man es mehrere Stunden lang in einer Temperatur, dafs der Salpeter von demselben zersetzt wird. Die Probe, dafs diefs lange genug gedauert habe, ist, dafs sich das Wismuth, wenn man es mit einem eisernen Löffel herausnimmt und darin umschüttelt, grün oder goldgelb färbt, und diese Farbe auch nach dem Erstarren behält; zeigt sich dagegen die umgeschüttelte Probe roth, violett oder indigblau, und wird sie nach der Abkühlung farblos, so ist es noch nicht fertig. Das Metall wird nun in ein zuvor erwärmtes Gefäfs von Tiegelmasse gegossen, und sein zu schnelles Erstarren durch ein aufgelegtes Eisenblech verhindert, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Findet man beim Nachsehen die Oberfläche erstarrt, so schmilzt man, vermittelst einer glühenden Kohle, ein Loch hinein, und giefst das

---

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 355.

**) Journal de Pharmacie XVI. 554.

noch flüssige Metall aus. Wie diese Behandlungsweise auf die Krystallisations-Neigung des Metalls Einfluſs habe, hat Quesneville nicht angegeben, jedoch scheint sie sich auf die Entfernung fremder Metalle durch Oxydation zu gründen, unter denen besonders das Arsenik einer regelmäſsigen Krystallisation hinderlich ist.

Starke Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment.

Marks *) hat Untersuchungen über die Ausdehnung des Wismuths im Erstarrungs-Moment angestellt. Er fand, daſs bei der Erstarrung von Wismuth die zuerst erstarrte Oberfläche durchbrochen wird und eine gewisse Menge geschmolzenen Metalls ausflieſst, ohne daſs hierbei eine Gasentwickelung mitwirkend wäre. Diese, übrigens nicht ganz unbekannte Erscheinung führte ihn zu der Betrachtung, daſs das Wismuth, gleich dem Wasser, einen Punkt der höchsten Dichtigkeit habe, welcher kurz vor der Temperatur, wobei das Metall erstarrt, eintrete; auch zersprenge erstarrendes Wismuth die Gefäſse, worin es erstarrt, unter denselben Umständen, wie Wasser, wenn es gefriert. Indem er das Gewicht der beim Erstarren herausgetriebenen Portion Wismuth mit dem des übrigen verglich, bestimmte er die im Krystallisations-Moment eintretende Ausdehnung zu $\frac{1}{33}$ der Masse des geschmolzenen Wismuths. Bis jetzt scheinen Wasser und Wismuth die einzigen Substanzen zu sein, von denen eine solche Ausdehnung im Erstarrungs-Moment mit Sicherheit bekannt ist. Man hat angegeben, daſs es auch mit Roheisen, Blei und Antimon der Fall sei; allein in Betreff der beiden letzteren ist diese Angabe unrichtig, und in Betreff des Roheisens noch problematisch. Wismuthnatrium, ungefähr aus glei-

*) Jahrb. der Chemie u. Physik 1830. I. 454. II. 114.

[illegible] Volumen der beiden Metalle zusammengeschmolzen, dehnt sich im Erstarrungs-Moment aus; Wismuthkalium nicht. Arsenikwismuth, mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Arsenikgehalt, hatte sein Krystallisationsvermögen, und damit auch seine Ausdehnungsfähigkeit verloren; bei $\frac{1}{14}$ Arsenik dehnte es sich wie reines Wismuth aus. Antimon für sich dehnt sich nicht aus, aber mit gleichen Theilen und selbst mit der Hälfte seines Gewichts Wismuth entsteht Ausdehnung. Zink zieht sich stark zusammen. Werden Zink und Wismuth zu gleichen Theilen zusammengeschmolzen und in eine Vertiefung auf Eisenblech ausgegossen, so erstarrt zuerst obenauf das [illegible] Zink, während eine Legirung von Zink mit einer gröfseren Menge Wismuth zu Boden sinkt und später erstarrt, und indem sie sich dabei ausdehnt, die Eisenplatte durchbricht, wenn sie nicht schnell genug zwischen dieser und dem Zink durchkommen kann. Das so gebildete Wismuthzink ist heller roth, feinkörnig und weniger spröde als reines Wismuth. Wismuth mit Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber dehnt sich nicht aus, wenn nicht im Gemische das Wismuth bedeutend vorherrscht. Bemerkenswerth ist dabei, dafs ein Gemische von Wismuthblei und Wismuthzinn dieses Ausdehnungs-Vermögen besitzt, wie schon aus Erman's Versuchen bekannt ist (Jahresb. 1829, p. 43.).

Schwefelwismuth.

Auch beim geschmolzenen Schwefelwismuth fand Marx, dafs bei seinem Erstarren ungefähr $\frac{1}{4}$ der Masse herausgetrieben wurde; wurde das erstarrte noch heifs zerschlagen, so kamen auf der frischen Bruchfläche neue Kugeln hervor, die aber reines Wismuth waren. Inzwischen ist diese Erscheinung beim Schwefelwismuth mit einer von einer anderen Ordnung gemischt. Nach Lagerhjelm's Versuchen

läfst sich Schwefelwismuth in allen Verhältnissen mit Wismuth zusammenschmelzen; hier entsteht also offenbar ebenfalls eine Auspressung von freiem Wismuth aus dem früher erstarrenden Skelett von Schwefelwismuth.

Leichtflüssiges Metallgemische zu Injectionen.

Göbel *) schlägt folgendes Metallgemische, welches bei + 75° völlig flüssig ist und bei + 60° fest wird, zu Einspritzungen anatomischer Präparate vor: 17,7 Th. Zinn, 31 Th. Blei, 49,7 Th. Wismuth und 10,13 Th. Quecksilber. Die festen Metalle werden in einem Tiegel zusammengeschmolzen, mit einem eisernen Spatel gut umgerührt, der Tiegel alsdann vom Feuer genommen und das zuvor erwärmte Quecksilber eingerührt. Dieses Gemische ist nach folgender Formel zusammengesetzt: $Hg^3B^2 + 3Sn^3Bi^2 + 3Pb^3Bi^2$.

Zusammensetzung des Bleioxyds.

Ich habe von Neuem eine Analyse vom Bleioxyd angestellt **), in der Absicht, zu bestimmen, ob sein Atomgewicht, nach der Hypothese, dafs die Atomgewichte gerade Multipeln vom doppelten Atomgewichte des Wasserstoffes sein müssen, entweder 1287,5 oder gerade 1300 sei, in welchem Fall es mir schien, dafs genaue Versuche um diejenige von diesen Zahlen schwanken müfsten, welche die richtige wäre. Das Oxyd wurde aus reinem basischen salpetersauren Bleioxyd bereitet, indem dieses in Stücken in einem Platinfiegel gebrannt wurde, der inwendig mit einer Linie dicken Lage von demselben Salz, in Breiform aufgetragen und getrocknet, ausgefüttert war. Es wurden also die eingelegten Stücke in einem Tiegel von Bleioxyd gebrannt, und konnten dadurch frei von Platin erhalten werden.

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 1.

Das Oxyd wurde mit Wasserstoffgas reducirt, welches aus destillirtem Zink bereitet und über Kalihydrat geleitet war, und wurde vor der Reduction bei ungefähr + 200° in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet. Es wurden 6 Versuche angestellt. Das niedrigste Atomgewicht war 1293,174, und das höchste 1295,695. Das Mittel war 1294,259. Da das frühere Atomgewicht 1294,489 ist, so möchte es durch diese neuen Versuche keine Aenderung erhalten. Ich habe mich auch versichert, daſs das Bleioxyd keine Luft condensirt enthält, was ein constant fehlerhaftes Resultat verursachen könnte. Da aus der Uebereinstimmung zwischen diesen Versuchen hervorzugehen scheint, daſs die Analyse einer hinreichenden Genauigkeit fähig ist, so möchte es schwer sein, dieses Resultat mit der angenommenen Hypothese von den Wasserstoffmultipeln in Einklang zu bringen; einer Hypothese, der aller theoretischer Grund mangelt, lediglich entsprungen aus der empirischen Vergleichung von nicht gehörig gemessenen Versuchen, von welcher wohl jetzt anzunehmen sein möchte, daſs sie nicht hinreichend von Thatsachen unterstützt sei.

Bleioxydhydrat.

Man ist lange ungewiſs gewesen, ob sich das Bleioxyd mit Wasser zu einem Hydrat verbinde. Man fand, daſs es sich aus alkalischen Auflösungen, indem sie aus der Luft langsam Kohlensäure anziehen, in Krystallen absetzt, die kein Wasser enthalten, und, wie das Bleioxyd selbst, hellgelb sind. Dagegen gibt Kali, in passender Menge mit den basischen Bleisalzen digerirt, die es aus Bleioxyd-Lösungen niederschlägt, einen weiſsen Niederschlag, der ein Hydrat zu sein scheint. Nach der Angabe eines Ungenannten in Phillip's Annalen enthält dieses Hydrat 8 p. C. Sauersoff, d. h. besteht aus

$\dot{P}b\dot{H}$, und nach demselben besteht die Mitwirkung des Wassers bei der Pflasterbildung zum Theil in der Umwandlung des Bleioxyds in Hydrat. Tünnerman *) hat dieses Hydrat untersucht, und es aus 96,07 Bleioxyd und 3,93 Wasser zusammengesetzt gefunden, was $\dot{P}b^2\dot{H}$ wäre; beim Trocknen wird es leicht kohlensauer, und in einer, jedoch nicht bis + 100° reichenden Wärme getrocknet, wird es braungelb. — Ferner hat er zu zeigen gesucht, dafs Blei in reinem Kohlensäure-Wasser eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd in Wasser gebe, die nicht mit einem Wasser erhalten werde, worin Spuren von anderen Salzen enthalten sind, wie es auch mit Blei in nicht kohlensäurehaltigem Wasser der Fall sei; auch löse das kohlensäurehaltige Wasser nicht mehr als das reine auf. Schon gebildetes Bleioxyd wird nicht von Wasser aufgelöst, selbst nicht kohlensaures Bleioxyd, und Wetzlar's Angabe (Jahresb. 1830, p. 132.) beruhe darauf, dafs er ein Bleioxyd anwandte, welches basisches salpetersaures Bleioxyd enthalten habe. — Letzteres habe auch ich wahrgenommen, allein als ein reines Bleioxyd einige Minuten lang mit Wasser gekocht, und das darauf abfiltrirte Wasser mit einem Tropfen wasserstoffschwefeligen Schwefelkaliums vermischt wurde, bekam es einen deutlichen Stich in's Braune, zum Beweise, dafs wenigstens eine Spur von Blei darin enthalten war.

Kupfer von ungewöhnlicher Geschmeidigkeit.

Die Fabrikanten der ächten Goldgalonen ertheilen dem Kupfer einen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit, wie es ihn bei dem gewöhnlichen Kupferprozefs nicht erlangt; allein die Verfahrungsweise wird geheim gehalten. Ein solches Ku-

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 139.

pfer, aus der Schweitz nach Frankreich eingebracht, ist von Berthier *) analysirt worden, der fand, dafs es, aufser 99,12 reinem Kupfer, 0,88 fremde Stoffe enthielt, welche aus 0,38 Kalium, 0,33 Calcium und 0,17 Eisen bestanden. Vom Eisen nimmt er an, dafs es ursprünglich im Kupfer gewesen sei, vom Kalium und Calcium aber, dafs sie vielleicht durch eine Umschmelzung, entweder mit ein wenig Weinstein, oder mit Pottaschenlösung befeuchtetem Kohlenpulver hineingebracht sein könnten.

Ein hartes Messing, vorzüglich geeignet zu gewissen Endzwecken, z. B. zu den Messerblättern, die in den Kattundruckereien zum Wegnehmen der überflüssigen Farbe auf den Cylindern dienen, ist lange nach Frankreich eingeführt worden, ohne dafs man es dort nachmachen konnte. Berthier hat es analysirt **), und nach ihm besteht es aus 80 Th. Kupfer, $10\frac{1}{2}$ Th. Zink und 8 Th. Zinn (Verl. $\frac{1}{2}$ Th.).

Phosphorkupfer.

Die in den vorhergehenden Jahresberichten und nahmentlich in dem letzten, p. 112., erwähnten streitigen Angaben über die Beschaffenheit des durch Phosphorwasserstoffgas in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugten Niederschlags, haben Landgrebe ***) zu einer Erneuerung seiner Versuche über diesen Gegenstand veranlafst, und dabei fand er, dafs das Gas, welches durch Kochen einer Kalihydrat-Lösung mit Phosphor entwickelt wird, in schwefelsaurem Kupferoxyd, nach halbstündiger Hindurchleitung, einen schwarzen Niederschlag von Phosphorkupfer hervorbrachte, welches er auf die Weise analysirte, dafs er es trocknete, in Salpeter-

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 120.

**) A. a. O. p. 121.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 191.

säure auflöste, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas fällte, den Niederschlag röstete, wieder auflöste und durch kaustisches Kali fällte. Dieser Versuch gab 52,129 Kupfer, und der Phosphorgehalt war demnach 47,871 p. C. Da 1 At. Kupfer und ein Doppelatom Phosphor fast gleiches Gewicht haben, so entspricht diefs CuP, freilich mit einer Differenz von etwas mehr als 4 p. C. zu wenig Phosphor. — In seiner früheren Analyse (Jahresb. 1830, p. 131.) fand er 63,38 Kupfer und 36,72 Phosphor. Das nun erhaltene Resultat hat den unerklärlichen Umstand gegen sich, dafs das PH^3, bei der Annahme, es werde so zersetzt, dafs der Wasserstoff das Kupferoxyd reducirt, und der Phosphor sich mit dem Kupfer verbindet, 3 Atome Kupfer reducirt und ein Doppelatom Phosphor frei werden läfst, und es unmöglich ist, einzusehen, was aus diesem Ueberschufs von Kupfer in Landgrebe's Versuch geworden ist, wenn man nicht voraussetzen will, dafs entweder $\frac{2}{3}$ des Gases in diesem Falle in PH^3 verwandelt werde und als nicht selbstentzündliches Gas weggehe, während sein halber Phosphorgehalt von dem Kupfer aufgenommen werde, oder dafs $\frac{2}{3}$ des Gases ihren Phosphor absetzen und als Wasserstoffgas weggehen, was in Dumas Versuchen mit demselben Gase ziemlich nahe eingetroffen zu sein scheint (Jahresb. 1828, p. 91.), wiewohl Dumas aus guten Gründen von diesem Wasserstoffgas annahm, es sei ursprünglich phosphorfreies Wasserstoffgas gewesen. Landgrebe kommt ferner zu einem Versuch, der erklären soll, wie H. Rose, unter gleichen Umständen, einen dunklen Niederschlag erhielt, der nur metallisches Kupfer gewesen sei. Als er zu derselben Kalilösung, die zu dem eben erwähnten Versuche gedient hatte, neue Men-

gen Phosphor hinzusetzte und kochte, gab das Gas, wie vorher, einen dunkelbraunen Niederschlag; allein dieser enthielt nun keinen Phosphor, sondern war bloſses Kupfer. Dieſs erklärt er so, daſs das Kali, wenn sich viel unterphosphorigsaures Kali gebildet habe, auf dieses Salz so wirke, daſs dieses sich, unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas, zu phosphorsaurem Salz oxydire, und das entweichende Gas dann natürlicherweise nur Kupfer niederschlage. Die Richtigkeit dieser Erklärung hätte durch einen einzigen einfachen Versuch geprüft werden können, nähmlich entweder dadurch, daſs man untersucht hätte, ob eine Lösung von unterphosphorigsaurem Kali mit überschüssigem Kali Wasserstoffgas gibt, was man bis jetzt nicht weiſs, oder ob Wasserstoffgas, auf andere Weise entwickelt, das Kupfer aus seinen Auflösungen niederschlägt, wie man längst zu wissen glaubt, daſs es nicht der Fall ist.

Quecksilber, Entdeckung von Wismuth darin.

Serullas *) hat gezeigt, daſs ein Wismuthgehalt im Quecksilber, wenn er auch nur ein 1200-Tausendtheil beträgt, zu entdecken ist, wenn man zum Quecksilber etwas Kaliumamalgam hinzusetzt und Wasser darauf gieſst; ist das Quecksilber wismuthhaltig, so bildet sich alsdann ein schwarzes Pulver darauf.

Silber absorbirt Sauerstoffgas im Schmelzen.

Gay-Lussac **) gibt einen neuen Versuch an, der beweist, daſs das Silber das Vermögen besitzt, im geschmolzenen Zustande Sauerstoffgas zu absorbiren. In einem Thontiegel schmilzt man eine Portion Silber, und wirft nach und nach in kleinen Antheilen Salpeter darauf. Nach einer halben Stunde

*) Journal de Ch. med. VI. 583.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 221.

nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und taucht ihn schnell in Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne alle Gefahr ausführen läfst. Es vergeht keine Secunde, so entwickelt sich mit Heftigkeit Sauerstoffgas, und zwar bis zum 20fachen Volum vom Silber. Ein kleiner Kupfergehalt wirkt nicht verhindernd ein, allein man erhält um so mehr Sauerstoffgas, je reiner das Silber ist. Offenbar also rührt das Spritzen des Silbers von dieser Gasentwicklung her. Gay-Lussac fügt hinzu, dafs dieser Eigenschaft des Silbers, sich in höherer Temperatur zu oxydiren, der Verlust zuzuschreiben sei, den man bei dem Cupelliren erleidet (siehe weiter unten den Artikel: chemische Operationen). Diese Ansicht kann ich nicht theilen, denn erstlich möchte diese Sauerstoff-Absorption wohl nicht anders, als wie die Lösung von Sauerstoffgas in Wasser zu betrachten sein, welches letztere ersteres ebenfalls wieder fahren läfst, sobald es erstarrt, und zweitens verliert man nichts beim Cupelliren, wenn das Silber rein ist, wiewohl die Sauerstoff-Absorption alsdann am stärksten ist.

Phosphorsilber.

Landgrebe *) hat Phosphorsilber gemacht und untersucht. Er vermischte basisches phosphorsaures ($\frac{2}{3}$ phosphorsaures) Silberoxyd ($\dot{A}g^3 \dddot{\bar{P}}$) mit $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Kohlenpulver, und erhitzte es bis zum Rothglühen in einem Tiegel; er erhielt eine graue, in der Hitze weiche, nach dem Erkalten spröde Masse, die durch Feilen Silberglanz bekam. Nach der Analyse bestand es aus 66,77 Silber und 33,230 Phosphor. Das Bemerkenswerthe hierbei ist, dafs sich in dem zur Reduction angewandten Silbersalz das Gewicht des Phosphors zu dem des Silbers wie

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 187.

39,2 : 405,3 oder nahe wie 1 : 10 verhielt; in dem analysirten dagegen ist das Verhältniſs wie 1 : 2, ohne daſs man einsieht, was aus $\frac{4}{5}$ vom Silber geworden ist.

Rhodium, Auflösung in Phosphorsäure.

Nach Fischer's Angabe *) kann Rhodium von sauren phosphorsauren Salzen, und noch leichter von Phosphorsäure, eben so gut oxydirt und aufgelöst werden, wie von saurem schwefelsauren Kali, und zwar geschehe dieſs schon im Kochen mit concentrirter wasserhaltiger Phosphorsäure, und weniger leicht bei Glühhitze. Die dadurch erhaltene, mit Wasser vermischte Lösung ist im concentrirten Zustande braun, im verdünnten gelb. Von Alkalien wird sie nicht gefällt, aber mit Alkali im Ueberschuſs versetzt und digerirt, läſst sie das phosphorsaure Salz selbst fallen. Ammoniak verändert dabei die Farbe der Lösung in Grün oder Blau, besonders bei gelinder Erwärmung. Wird der grünen oder blauen ammoniakalischen Lösung Salpetersäure zugesetzt, so wird sie violett, und diese Farbe ist besonders schön, wenn hinreichend Salpetersäure zugesetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft worden ist. Fischer bemerkt, daſs dieses Verhalten mit dem vom Iridium viel Aehnlichkeit habe. Bei Wiederholung dieser Versuche habe ich gefunden, daſs, wenn man metallisches Rhodium anwendet, diese Auflösung sehr langsam und nur vermöge des Luftzutritts vor sich geht, so daſs es eigentlich das Rhodiumoxyd ist, welches sich einigermaſsen schnell auflöst.

Osmium-Iridium.

Fischer gibt ferner an, daſs das Osmium-Iridium durch Glühen mit salpetersaurer Kalkerde *viel leichter* oxydirt werde, als durch Glühen mit Sal-

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 257.

peter. Nach ihm kann die Zersetzung von 1 bis 2 Grammen Osmium-Iridium in einem Platintiegel in einigen Minuten bewirkt werden, wenn man einen kleinen Verlust von Osmium unbeachtet läfst. Wolle man sie in einer Retorte vornehmen, so gehe es sehr gut in einer Glasretorte, wenn sie nur geräumig genug sei, damit die Masse nicht übersteige. Ich hatte noch nicht Gelegenheit, diese Methode zu versuchen, möchte aber fast glauben, dafs sie Fischer auf den bei der Auflösung des Platins erhaltenen schwarzen Rückstand angewandt habe, welcher sich in fein vertheiltem Zustande befindet und gröfstentheils aus Iridium besteht; denn das in Blättchen krystallisirte Osmium-Iridium widersteht den Reagentien mit einer beispiellosen Hartnäckigkeit.

Quesneville d. J. *) will eine leichte Scheidungs-Methode des Iridiums und Osmiums von Platin gefunden haben. Den Rückstand von der Auflösung des Platins erhitzt er in einer Porzellanröhre zum Glühen und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch. Chloriridium und Chlorosmium sollen sich dabei verflüchtigen, und dann, vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit, von einander getrennt werden. Ich bezweifle, dafs dieser Versuch mehr als blofs ausgedacht ist, denn das in diesem Falle sich bildende Iridium-Chlorür ist nicht flüchtig und wird reducirt, wenn man die Temperatur über einen gewissen Grad hinaus erhöht.

Salze. Phosphate u. Paraphosphate.

Stromeyer **) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verschiedenheit in den Eigenschaften der Phosphate und Paraphosphate angestellt. (Ich erinnere, dafs ich hier unter Phosphaten das ver-

*) Journal de Pharm. XVI. 557.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 364.

verstehe, was er Pyrophosphate nennt, und unter Paraphosphaten, was er gewöhnliche Phosphate nennt). Aus Stromeyer's Versuchen geht hervor, dafs dem phosphorsauren Natron, aufser den schon bekannten Verschiedenheiten vom paraphosphorsauren, hinsichtlich der Krystallform und der Wasseratome, auch noch die eigenthümlich ist, dafs es die meisten phosphorsauren Erden und Metalloxyde, von denen Stromeyer eine grofse Anzahl versuchte, auflöst und mit ihnen Doppelsalze bildet; nur die phosphorsauren Salze von Quecksilberoxydul, Chromoxyd, Baryt-, Strontian- und Kalkerde machten davon eine Ausnahme. Das Paraphosphat dagegen hatte nicht die Eigenschaft, ein anderes Paraphosphat aufzulösen. Stromeyer fand ferner, dafs sich die Phosphorsäure in wenigen Augenblikken in metaphorische oder A. paraphosphoricum verwandeln läfst, wenn man ihre Auflösung in Wasser kocht. Läfst man sie einige Tage stehen, so geht dieselbe Veränderung vor sich, aber langsam. Dagegen kann nicht das Natron-Phosphat durch Kochen mit Wasser in Paraphosphat verwandelt werden, setzt man aber eine Säure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w. hinzu, kocht die Flüssigkeit und sättigt sie dann mit Natron, so enthält sie Paraphosphat. Daraus geht offenbar hervor, dafs Acidum paraphosphoricum nicht blofs aus Phosphor und Sauerstoff entsteht, sondern dafs zu ihrer Bildung die Mitwirkung des Wassers durchaus erforderlich ist. Diefs ist der Grund, warum ich vorzugsweise der nur mittelbar entstehenden Säure den Nahmen A. paraphosphoricum gegeben hatte; gewifs darf sie nicht blofs darum gewöhnliche Phosphorsäure genannt werden, weil sie zufälligerweise durch die gewöhnliche Bereitungsme-

thode dieser Säure hervorgebracht wird. Stromeyer stellte aufserdem mehrere Versuche an, die zu beweisen bezweckten, dafs bei dem Uebergange von der einen Modification in die andere, keine Veränderung in der quantitativen Zusammensetzung der Säure entsteht.

Sonderbar ist es, dafs man noch nicht bei den arseniksauren Salzen entsprechende isomerische Verhältnisse entdecken konnte; alle bis jetzt untersuchten Arseniate entsprechen den Paraphosphaten. Jedoch gibt Hünefeld *) an, dafs eine Auflösung von frisch geglühter Arseniksäure in Wasser das Eiweifs fälle, hingegen die, welche schon lange aufgelöst gestanden hat, so gut wie keinen Niederschlag hervorbringe.

Eine hierher einschlagende, recht gute Untersuchung über einige phosphorsaure und arseniksaure Salze ist von Wach **) angestellt worden. Er hat das basische Salz, welches beim Vermischen von phosphorsaurem Ammoniak mit einem Talkerdesalz entsteht, von Neuem analysirt, und hat gezeigt, dafs der dadurch erhaltene Niederschlag, gleichviel, ob die vermischten Salze überschüssiges Alkali enthalten oder nicht, stets gleich bleibt und das längst bekannte basische Salz bildet. In den Abhandlungen der schwed. Acad. d. Wissenschaften für 1820, p. 36., beschrieb der verstorbene Dr. Lindbergson die Analyse vom phosphorsauren Ammoniakkalk; dieses aber war ein neutrales Doppelsalz, die Säure war zwischen die Basen gleich vertheilt, und es enthielt 1 Atom Wasser. Wie es erhalten war, findet man nicht angegeben. Bei der von Wach

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 257.

**) A. a. O. II. 265.

angestellten Analyse wurde der Gehalt an Ammoniak dadurch bestimmt, dafs es als Gas aufgesammelt und dem Gewicht nach berechnet wurde. Dadurch weicht der Ammoniakgehalt in seinem Resultat von den bisherigen, blofs auf Berechnung sich gründenden Angaben ab.

Nach Wach besteht das Salz aus $2\dot{M}g + NH^3 + \dddot{\ddot{P}} + 14\dot{H}$; d. h. das Salz ist in dem, den phosphorsauren Salzen gewöhnlichen, ersten Grad des Ueberschusses an Basis. Wir hatten früher 1 Atom Ammoniak und 2 Atome Wasser weniger angenommen; was im Uebrigen dasselbe Atomgewicht gibt. In Betreff der Anzahl der Wasseratome, so nimmt sie Wach aus dem Grunde zu 14 an, weil die entsprechenden arseniksauren dieselbe Anzahl enthalten, ungeachtet 3 Analysen 2 Zahlen gaben, die $12\dot{H}$ entsprechen, und nur die 3te 14 Atomen entsprach. Mit 14 Atomen stimmen auch die analytischen Resultate überein, die ich von demselben Salze im Jahresb. 1824 mitgetheilt habe.

Wach versuchte ferner ein entsprechendes Salz mit geglühtem phosphorsauren Natron hervorzubringen, indem er es mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak fällte; allein auf diese Weise wurde nur phosphorsaure Talkerde erhalten. Als er aber frisch geglühte Phosphorsäure in Wasser löste und mit Ammoniak sättigte, und die Flüssigkeit dabei fortwährend so abgekühlt erhielt, dafs sie sich nicht erwärmen konnte, so entstand, als er dieselbe mit schwefelsaurer Talkerde vermischte, ein Niederschlag, der in der Wärme klebrig und terpenthinartig wurde, und dann zu einer glasartigen Masse eintrocknete. In kaltem Wasser war er auflöslich, setzte sich aber wieder als terpenthinartige Masse ab, sobald die

Flüssigkeit bis nahe zum Kochen erhitzt wurde. Es ist diefs im Allgemeinen ein Character derjenigen phosphorsauren Salze, welche die Base mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Säure, als in dem neutralen, verbunden enthalten, und findet mit den Salzen von Kalkerde, Baryterde und Silberoxyd statt. Nach Wach's Analyse gab dieses Salz 14,4 Talkerde, 53,6 Phosphorsäure und 32 Glühverlust an Ammoniak und Wasser. Zufolge einer, aus Stromeyer's Idee von der verschiedenen Sättigungscapacität der beiden Phosphorsäuren entstandenen irrigen Annahme berechnet er die Zusammensetzung zu $4\dot{Mg} + NH^3 + 8\frac{1}{3}\dddot{P} + 18\dot{H}$; allein es ist leicht einzusehen, dafs das Salz aus einem Atom Sesquiphosphat von Talkerde, und einem Atom neutralem phosphorsauren Ammoniak mit 10 At. Wasser besteht, $= \dot{Mg}^3\dddot{P}^2 + NH^3\dddot{P} + 10\dot{H}$, was mit den gefundenen Zahlen recht gut übereinstimmt. — Wach beobachtete das schöne Verglimmungsphänomen des Paraphosphats; so lange dieses nicht geschehen war, gab das Salz mit salpetersaurem Silber gelbes phosphorsaures Silber; nach der Verglimmung war der Silber-Niederschlag weifs.

Uebrigens fand Wach, dafs es ein basisches Doppelsalz von Arseniksäure, Talkerde und Ammoniak gibt, welches wie das basische Paraphosphat bereitet wird und analoge Eigenschaften und Zusammensetzung hat, nähmlich $\dot{Mg}^2 NH^3 \dddot{As} + 14\dot{H}$.

Ein ähnliches Salz gab die Arseniksäure auch mit Kalkerde. Um es zu bereiten, wurden gleiche Theile arseniksaures Ammoniak und Chlorammonium in Kalkwasser aufgelöst, und so lange mit Kalkwasser vermischt, als sich noch ein krystallinischer Niederschlag bildete, der sich noch nach 24

Stunden etwas vermehrte. Aus der Flüssigkeit krystallisirt es mehrentheils in kleinen sternförmigen Figuren, oder in treppenförmig über einander liegenden rhomboëdrischen Tafeln, die in der Luft verwittern. In Wasser ist es sehr schwer löslich und besteht aus $\dot{C}a^2 \, NH^3 \, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 14\dot{H}$. — Hat man eine Arseniksäure, die arsenige Säure enthält, so kann man, nach Wach's Beobachtung, den Gehalt der letzteren bestimmen, wenn man die Säure mit Kalkerde sättigt, das Salz in Salpetersäure auflöst und dann mit kaustischem Ammoniak niederschlägt. Es fällt dann das eben beschriebene basische Salz nieder, während die arsenigsaure Kalkerde im salpetersauren Ammoniak aufgelöst bleibt, woraus sich die arsenige Säure, mittelst eines Silbersalzes, niederschlagen läfst.

Scheidung von arseniksaurer und arsenigsaurer Kalkerde.

Einer der Charactere, welche die Phosphorsäure von der metamorphischen Säure wesentlich unterscheiden, ist die mangelnde Eigenschaft der letzteren, mit Silberoxyd ein neutrales Salz zu bilden; ein Umstand, der gerade Clarke zur Entdekkung der Verschiedenheit der beiden Natron-Phosphate Veranlassung gab. Stromeyer*), indem er durch Analysen dieser Salze das Verhältnifs zu ermitteln suchte, glaubte zu finden, dafs sich diese Säuren characteristisch durch eine verschiedene Sättigungscapacität von einander unterscheiden, welche, in Folge kleiner Unrichtigkeiten in den analytischen Resultaten, so ausfiel, dafs 100 Th. Phosphorsäure 306,338 Th. Silberoxyd, und 100 Th. Paraphosphorsäure 504,412 Silberoxyd sättigen, d. h. dafs die Quantität Basis, welche die eine sättigte, sich zu der Quantität, welche von der anderen gesättigt

Phosphat und Paraphosphat von Silber.

*) Jahrb. d. Ch[illegible]. Ph. 1830. I. 135.

wird, wie $1:1\frac{2}{3}$ verhalte. Dabei hatte jedoch Stromeyer nicht bedacht, dafs beim Glühen das Natronphosphat vom Paraphosphat in das Phosphat, ohne Aenderung im Sättigungsverhältnifs, übergeht, und dafs eigentlich $\frac{2}{3}$ vom Natron hätten frei werden müssen. Hefs *) machte sogleich darauf aufmerksam, dafs Stromeyer's analytische Resultate wenig vom Verhältnifs im neutralen und basischen phosphorsauren Silber, $= 1:1\frac{1}{2}$, abwichen. Bei den Versuchen, die ich auf Veranlassung der bei der Analyse der Traubensäure erhaltenen Resultate anstellte, glaubte ich auch das Verhalten der Silbersalze prüfen zu müssen **). Ich fand dann, dafs die Phosphorsäure 3 verschiedene Verbindungen mit Silberoxyd gibt, ein Biphosphat, ein Sesquiphosphat und ein neutrales Phosphat. Das erstere dieser Salze erhält man, wenn man mit einer Auflösung von frisch geglühter Phosphorsäue salpetersaures Silberoxyd fällt. Es ist ein weifses Pulver, welches beim Auswaschen langsam zersetzt wird. Bei +100° erweicht es, backt zusammen, und etwas darüber fliefst es zu einer wasserklaren Masse, die nach dem Erkalten und Erstarren zerspringt und wie Glas aussieht. Seine Zusammensetzung wird durch $\dot{\mathrm{Ag}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}$ ausgedrückt. Das zweite entsteht, wenn das vorhergehende, noch feucht, in warmes Wasser gelegt, und damit, unter beständigem Umrühren, allmählig bis zum Kochen erhitzt wird. Es klebt dabei zu einer terpenthinartigen Masse zusammen. Für sich schmilzt es viel schwerer als das vorhergehende. Seine Zusammensetzung ist $\dot{\mathrm{Ag}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{P}}}^2$. — Das neutrale Phosphat

---

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 71.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. [illegible]

entsteht, wenn man das Natronphosphat mit einem Silbersalz fällt, welches vor der Auflösung geschmolzen war, und also keinen Ueberschufs an Salpetersäure enthält. Es ist nicht wie das vorhergehende nach dem Schmelzen klar, sondern unklar, emailartig. Seine Zusammensetzung ist $\dot{\text{Ag}}^2\ddot{\ddot{\text{P}}}$. Das gelbe Silber-Paraphosphat ist, nach den schon vor längerer Zeit von mir darüber angestellten Analysen, $=\dot{\text{Ag}}^3\ddot{\ddot{\text{P}}}$. — Ich versuchte auch, ob nicht neutrale oder saure Verbindungen von Silberoxyd mit Arseniksäure hervorzubringen seien; allein ohne Erfolg. Eine Auflösung von frisch glühend geschmolzenem arseniksauren Natron gibt mit salpetersaurem Silberoxyd eine braune Verbindung, die, nach einer damit angestellten Analyse, $\dot{\text{Ag}}^3\ddot{\ddot{\text{As}}}$ ist. Da es mir möglich schien, dafs schon die Auflösung selbst das Salz in ein Paraarseniat zu verwandeln vermöchte, so rieb ich das geschmolzene arseniksaure Natron zu Pulver, und übergofs und vermischte es mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; allein der gebildete Niederschlag war braun, wie vorher.

Verbindungen der Chlorüre mit Ammoniak.

Persoz *) hat verschiedene Verbindungen zwischen wasserfreien Chlorüren und Ammoniak beschrieben, und indem es ihm merkwürdig zu sein scheint, dafs diese Verbindungen in bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, glaubt er durch diese Versuche den Beweis gefunden zu haben, dafs das Chlor, wenn es sich mit brennbaren Körpern verbindet, gleich dem Sauerstoff Säuren bilde. Er untersuchte folgende Verbindungen.

Chlorkiesel mit *Ammoniak* ist eine weifse

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 315.

Masse, von der er sich ausdrückt: qui resiste à la chaleur. Es ist schwer einzusehen, ob darunter feuerbeständig zu verstehen sei, was sie ganz gewiſs nicht ist. In 100 Th. besteht sie aus 62,441 Chlorkiesel und 37,559 Ammoniak. Nach Persoz's Berechnung besteht sie aus 1 Atom Chlorkiesel und 6 At. Ammoniak. Allein er nimmt das Atomgewicht des ersteren $\frac{1}{3}$ von dem, was es nach der Formel $SiCl^3$ ist, wie wir es annehmen, und das Atomgewicht des Ammoniaks zur Hälfte von dem, was es nach der Formel NH^3 ist, und folglich zu $\frac{1}{4}$, was die Quantität Ammoniak wiegt, die in Verbindungen die Quantität einer anderen Basis ersetzt, die 1 Atom Sauerstoff enthält. Die Gründe zu dieser Berechnungsart hat Dumas in einigen seiner früheren Abhandlungen gegeben. Nach unserer Art zu rechnen, fällt die Atomzahl zu $SiCl^3 + 9NH^3$ aus. Eine solche Zusammensetzung scheint nicht wahrscheinlich. Wenn man annehmen kann, daſs sich das Resultat dem richtigen Verhältniſs genähert habe, so wäre die Formel $SiCl^8 + 4NH^3$.

Chloraluminium mit *Ammoniak* = 72,36 : 27,61; die corrigirte Formel = $AlCl^3 + 3NH^3$.

Arsenikchlorür u. *Ammoniak* = 84,097 : 15,903; Formel $AsCl^3 + 2NH^3$ oder $AsCl^3 + NH^3$.

Phosphorchlorür u. *Ammoniak* = 67,024 : 32,976 = $PCl^3 + 4NH^3$.

Chlortitan und *Ammoniak* = 65,86 : 34,14 = $TiCl^2 + 3NH^3$. Hier ist ausdrücklich hervorzuheben, daſs die Rechnung nicht vollkommen mit dem Resultat übereinstimmt, wenn man nicht Dumas's beweislich weniger richtiges Atomgewicht des Titans der Berechnung zu Grund legt, in welchem Falle der Gehalt an Chlortitan zu 65,8 ausfällt. Dieſs beweist, daſs entweder Dumas's Atomgewicht rich-

tig ist, oder das Persoz sein Resultat nach demjenigen Atomgewicht eingerichtet hat, zu dem er das gröfste Vertrauen hatte. Uebrigens stimmt Persoz's Versuch durchaus nicht mit dem von H. Rose im Jahresb. 1831, p. 153., angeführten überein.

Zinnchlorid und *Ammoniak* = 79,556 : 20,444 = $SnCl^2 + 2NH^3$. Rose fand nur halb so viel Ammoniak = 89,08 : 10,92. (A. a. O.)

Antimonsuperchlorid und *Ammoniak* = 74:26 = $SbCl^5 + 3NH^3$.

Chromsuperchlorid und *Ammoniak*, Mittelzahl = 79,5 : 20,5, Formel = $CrCl^3 + 2NH^3$.

Persoz fand ferner, dafs Chlorzink, Antimonchlorür, Zinnchlorür, die Chlorüre von Uran, Wismuth, Quecksilber und das Chlorid von Kupfer, die sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mit Ammoniak verbinden, sich damit beim Erwärmen vereinigen, und halb so viel Ammoniak aufnehmen, als erforderlich wäre, um mit dem Chlor Salmiak zu geben.

Ueber denselben Gegenstand hat H. Rose *) Versuche angestellt, mit Resultaten, ähnlich denen von Persoz.

Chlorcalcium und *Ammoniak* = 100 : 118,96. Die Formel wird $CaCl + 4NH^3$. Es dauert lange, ehe die Sättigung vollständig ist; die Verbindung ist pulverförmig und zu dem 20fachen Volum vom Salz aufgequollen; in Wasser vollkommen löslich. Beim gelinden Erhitzen entweicht das Ammoniak.

Chlorstrontium und *Ammoniak* = 100 : 84,52 = $SrCl + 4NH^3$.

Chlornickel-Ammoniak = 100 : 74,84 = $NiCl + 3NH^3$. Weifs, mit einem schwachen Stich in's

*) Poggendorff's Annal. XX. 154.

Violette; hinterläfst Nickeloxydhydrat ungelöst. Gibt beim Erhitzen etwas Salmiak und reducirtes Nickel; das meiste Ammoniak geht frei fort.

Chlorkobalt-Ammoniak = 100 : 52,43 = $Co\,Cl + 2NH^3$. Weifs, mit einem schwachen Stich in's Röthliche. Wasser bildet damit Salmiak und grünes Kobaltsuperoxyd.

Chlorkupfer-Ammoniak = 100 : 73,70 = $Cu\,Cl + 3NH^3$. Dunkelblau, stark aufgequollen, in Wasser löslich. Gibt beim Erhitzen Ammoniak, Salmiak und $Cu^2\,Cl$.

Chlorblei-Ammoniak = 100 : 9,31 = $Pb\,Cl + 3NH^3$.

Chlorsilber-Ammoniak = 100 : 17,91 = $Ag\,Cl + 3NH^3$.

Quecksilberchlorür-Ammoniak = 100 : 7,38 = $Hg\,Cl + NH^3$. Schwarz, aber nach Austreibung des Ammoniaks wieder weifs werdend.

Quecksilberchlorid-Ammoniak = 100 : 6,80 = $Hg\,Cl + NH^3$. In Wasser unlöslich, unverändert sublimirbar. Wird von Kalihydrat nicht zersetzt, aber schwach gelblich.

Antimonchlorür-Ammoniak = 100 : 8,19 = $Sb\,Cl^3 + NH^3$. Entsteht, wenn man das geschmolzene Salz im Gas erkalten läfst. Fest, spröde, in der Luft nicht feucht werdend; verliert das Ammoniak beim Erhitzen.

Chlorbaryum und *Chlorstrontium* verbinden sich nicht mit Ammoniakgas.

Quecksilberbromid-Ammoniak = $Hg\,Br + NH^3$. Verhält sich wie das Chlorid-Doppelsalz.

Quecksilberjodid-Ammoniak = 100 : 7,01 = $Hg\,I + NH^3$. Weifs, verliert leicht sein Ammoniak und wird wieder roth.

Quecksilbercyanid-Ammoniak. Der Ammo-

niakgehalt wurde nicht mit Genauigkeit bestimmt. In Wasser löslich, zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassung des Cyanids.

Verbindungen von Sauerstoffsalzen mit Ammoniak.

Rose dehnte diese Versuche auch auf die Sauerstoffsalze aus, und fand, daſs viele derselben mit den Haloïdsalzen die Eigenschaft gemein haben, in wasserfreiem Zustande Ammoniakgas in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, die jedoch für die verschiedenen Salze ebenfalls veränderlich sind, so daſs man nicht von dem Absorptionsvermögen des einen Salzes auf das eines anderen schlieſsen kann. Gleich den Ammoniak-Verbindungen der Haloïdsalze werden sie eben so von Wasser zersetzt, wie es mit der Auflösung des einfachen Salzes durch zugegossenes Ammoniak der Fall sein würde, und beim Erhitzen geben sie theils bloſs Ammoniak, theils in Verbindung mit Producten des zersetzten Salzes, wie z. B. die meisten schwefelsauren Salze etwas schwefligsaures Ammoniak geben. Mehrere dieser Salze fand Rose in solchen Verhältnissen mit Ammoniak verbunden, daſs sie in ganzen Atomzahlen nur nach einfachen Ammoniak-Atomen gerechnet werden können, nach denen folgende Angaben gemacht sind: schwefelsaures Manganoxydul nimmt auf 4, schwefelsaures Zinkoxyd 5, schwefelsaures Kupferoxyd 5, schwefelsaures Nickeloxyd 6, schwefelsaures Kobaltoxyd 6, schwefelsaures Kadmiumoxyd 6, schwefelsaures Silberoxyd 2, salpetersaures Silberoxyd 6. — Folgende Salze wurden versucht und nahmen kein Ammoniakgas auf: schwefelsaure Talkerde, salpetersaures Natron, salpetersaure Baryterde, phosphorsaures Kupferoxyd und zweifach chromsaures Kali.

Rose glaubt, man könne diese Verbindungen von Ammoniak mit Haloïdsalzen als Salze betrach-

ten, in denen das Ammoniak Basis, und das Haloïdsalz Säure sei. Es möchte jedoch wenig passend sein, Chlorcalcium oder Chlorstrontium mit einer Säure zu vergleichen. Dagegen betrachtet er die Verbindungen der Sauerstoffsalze mit Ammoniak analog ihren Verbindungen mit Wasser. Ich sehe aber keinen hinreichenden Grund zu einer so verschiedenen Vergleichung. Das Ammoniak ist eine Basis und eine starke Basis, und ich finde keine Ursache, warum man diese Salze nicht für analog mit denjenigen betrachten soll, wo sich eine Basis zu einer vorher neutralen Verbindung addirt, und offenbar gehören sie zu der eigenen Klasse von Salzen, in deren Zusammensetzung das Ammoniak als solches, und nicht als ein Oxyd von Ammonium eingeht.

Beschreibung von Bromüren.

Berthemot *) hat verschiedene Bromüre untersucht. *Bromstrontium* krystallisirt in langen Nadeln, verwittert in trockner Luft, und ist ohne Zersetzung schmelzbar. *Bromaluminium* krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen Gruppen feiner und kurzer Nadeln. In der Luft zerfliefst es, und gibt beim Glühen Bromwasserstoffsäure und Thonerde. *Bromberyllium* krystallisirt äufserst schwierig und zerfliefst in der Luft. *Bromzirconium* bildet unregelmäfsige Krystallkörner; beide werden in der Hitze zersetzt. *Ceriumbromür* krystallisirt nicht und zerfliefst, schmilzt, bei abgehaltener Luft, ohne Zersetzung, gibt aber bei Luftzutritt ein in Wasser unlösliches basisches Bromür. *Manganbromür* ist zerfliefslich, kann aber in kleinen, weifsen Krystallen erhalten werden, wenn man eine sehr concentrirte warme Auflösung erkalten

*) Journal de Pharmacie. XVI. 649.

läfst. Bei abgehaltener Luft geschmolzen, wird es nach dem Erkalten weifs, mit einem Stich in's Rothe. Bei Luftzutritt wird es im Schmelzen vollkommen zersetzt. Bei den Versuchen mit den Brom-Verbindungen des Eisens unterschied Berthemot nicht richtig zwischen Bromür und Bromid. *Bromkobalt* ist zerfliefslich. Eine verdünnte Lösung ist roth, eine concentrirte violett, und das wasserfreie Salz, welches in der Weifsglühhitze schmilzt, ist grün. *Bromnickel* krystallisirt in schmutzig weifsen Nadeln und wird in der Luft feucht. Bei voller Glühhitze sublimirt sich das trockne Salz in gelben, glänzenden Schuppen, die nun, ganz wie Chlornickel, in Wasser schwer löslich sind. Findet bei der Sublimation Luftzutritt statt, so wird es zersetzt. *Bromzink* ist farblos, zerfliefslich, und kann in einer krystallinischen Masse erhalten werden; schmilzt in der Rothglühhitze zu einem farblosen Liquidum und sublimirt sich bei etwas höherer Temperatur. *Bromkadmium* krystallisirt aus einer warmen concentrirten Auflösung in langen, verwitternden Nadeln. Es schmilzt zuerst in seinem Krystallwasser, trocknet dann ein, schmilzt hierauf wieder und sublimirt sich bei anfangendem Glühen ohne Rückstand. *Uranbromid* krystallisirt in gelben, platten, zerfliefslichen Nadeln, die, nach Austreibung ihres Krystallwassers, orangeroth werden. Das *Kupferbromid* verhält sich sowohl im Aeufseren, als in seinen übrigen Verhältnissen, wie das Chlorid. Das *Kupferbromür* erhält man durch Erhitzen des Bromids, wobei Brom entweicht und das schmelzbare Bromür zurückbleibt. Auch entsteht es, wenn man gasförmiges Brom über glühendes Kupfer streichen läfst, welches dasselbe sogleich absorbirt. In einem Glasgefäfse soll sich das Bromür ohne Veränderung stark erhitzen lassen,

aber in einem offenen Platintiegel soll es sich verflüchtigen und die Flamme dabei grün färben, mit Zurücklassung von nur wenigem Kupferoxyd. Diese Angabe wäre näher zu prüfen. Von Schwefelsäure wird es selbst nicht im Kochen angegriffen, von Salzsäure wird es aufgelöst. *Bromchrom* ist grün und im Wasser löslich. Von diesen Brom-Verbindungen sind die mit Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium und Eisen, in Alkohol und Aether löslich.

Entdeckung von Chlor in Bromüren.

Berthemot *) hat gefunden, daſs eine Auflösung von Quecksilberbromid durch chromsaures Kali nicht gefällt wird, was dagegen mit dem Chlorid der Fall ist. Diesen Umstand benutzt er auf folgende Weise zur Entdeckung eines Chlorgehalts in Bromüren. Das Bromür wird in trockner Gestalt mit trocknem schwefelsauren Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd (?) gemengt, und zur Sublimation von Quecksilberchlorid und Bromid erhitzt. Wird nun das herausgenommene Sublimat mit einer Lösung von chromsaurem Kali bestrichen, so bekommt es, wenn es Chlorid enthält, hier und da rothe Punkte. Auf nassem Wege fällt er die Auflösung des Bromürs mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in einem Gemenge von Brom und Wasser auf, und prüft, ob mit chromsaurem Kali ein Niederschlag entsteht. Es wäre zu versuchen, ob man nicht von einem Chlorür, wenn es eine kleine Menge Bromür enthält, nach demselben Plane zuletzt einen unausgefällten Quecksilbergehalt erhielte, der entweder nach der Eintrocknung des Salzes sublimirt, oder aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoff ge-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 108.

fällt werden könnte, und dadurch ein Mittel zur genauen Bestimmung eines Bromgehalts abgäbe.

Entdeckung von Jod in Chlorüren.

Brandes *) hat gezeigt, dafs, wenn es sich darum handelt, ein Gemenge von Chlorür und Jodür quantitativ zu analysiren, der Niederschlag mit Quecksilberchlorid eine ausgezeichnete Stelle einnimmt, da ein Gemenge von 1 Gran Jodkalium mit 5 Gran Kochsalz, in 6000 Gran Wasser aufgelöst, eine deutlich rothe Trübung gibt; in 10000 Gran Wasser aufgelöst, ist keine Reaction mehr sichtbar. Ungefähr eben so empfindlich ist auch Bleizucker; allein der Niederschlag aus einem Gemenge von Clorür und Jodür ist ein Gemenge von zwei basischen Salzen, wobei jedoch das Chlorür allein keine Reaction gibt, wenn man 1 Th. Salz in mehr als 250 bis 300 Th. Wasser auflöst.

Chlorigsaure Salze.

Winckler und Schweinsberg **) haben Versuche und Ansichten über die Natur des Chlorkalks oder der Verbindung, die durch Sättigung von Kalkhydrat mit Chlorgas entsteht, mitgetheilt. Sie ziehen daraus den Schlufs, die richtige Ansicht von der Natur dieser Verbindung sei die vor einiger Zeit von Raab geäufserte, dafs sie nähmlich eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumsuperoxyd sei, welches beim Bleichen reducirt werde. Von allen Hypothesen über die Natur dieser Verbindung ist diese die einzige, deren Unrichtigkeit positiv und leicht zu beweisen ist; denn Calciumsuperoxyd, mit Salzsäure vermischt, gibt niemals Chlor, sondern Wasserstoffsuperoxyd; Chlorkalk dagegen entwickelt damit Chlor in Menge.

---

*) Dessen Archiv. XXXIII. 256.

**) Buchner's Repertorium. XXXIV. 67 u. 8[illegible].

Verbindungen zwischen Salzen auf trocknem Wege.

Berthier *) hat die im Jahresb. 1830, p. 150., erwähnten Versuche, durch Schmelzen Salze zu vereinigen, die sich auf nassem Wege entweder nicht verbinden, oder sich gegenseitig zersetzen, fortgesetzt. Flufsspath, mit einer gleichen Atomzahl schwefelsaurem Baryt zusammengeschmolzen, schmolz nicht vollkommen und war nach dem Erkalten sehr krystallinisch. Mit der halben Anzahl wurde die Masse flüssig, und im Bruch etwas krystallinisch, schwach durchscheinend. Flufsspath schmolz leicht mit der halben, gleichen und doppelten Atomenzahl Gyps zusammen, aber nicht vollständig mit der vierfachen Anzahl. Zu gleicher Atomenzahl schmolz die Masse am leichtesten und wurde im Bruch sehr krystallinisch. Eben so leicht schmolz Flufsspath mit einer gleichen, doppelten und 4fachen Atomenzahl schwefelsauren Bleioxyds zusammen. Ein Zusatz von etwas Kalkerde beeinträchtigte nicht die Flüssigkeit der Masse, weil das Bleioxyd, welches dabei abgeschieden wurde, mit der Masse zusammenschmolz. Ein Gemenge von Flufsspath mit allen drei Sulfaten schmolz sehr leicht. Flufsspath und schwefelsaures Kupferoxyd, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen in der Glühhitze zusammen, und geben nach dem Erstarren eine blafs ziegelrothe, im Bruch stark krystallinische Masse, aus der Wasser das Kupfersalz auflöst. Bei einem höheren Hitzgrade wird das Kupfersalz unter Entweichung von Schwefelsäure zersetzt, und es bleibt ein Gemenge von Flufsspath und Kupferoxyd zurück. Auch mit schwefelsaurem Eisenoxyd schmilzt Flusspath leicht zusammen, wiewohl gleich darauf das Eisensalz seine Säure zu verlieren anfängt. Es schmilzt ferner mit der halben und

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 296.

und gleichen Atomenzahl schwefelsauren Natrons zusammen, und auch mit Borax. Die Chlorüre von Natrium, Baryum und Blei können, jedes für sich, mit gleichen Atomgewichten schwefelsauren Natrons, Bleioxyds und Baryterde zusammenschmelzen; Chlorcalcium mit Gyps zu gleichen Atomzahlen, und mehrere dieser Gemische schmelzen wieder unter einander zusammen.

Aber nicht allein diese Salze lassen sich zu klaren Flüssigkeiten zusammenschmelzen, auch Schwefelbasen vereinigen sich im Schmelzen mit Sauerstoffsalzen; so z. B. schmolz Schwefelnatrium mit einem gleichen Atomgewicht schwefelsaurer Baryterde, und umgekehrt, Schwefelbaryum mit schwefelsaurem Natron zusammmen. Schwefelbaryum und schwefelsaurer Baryt verbanden sich nicht. Ferner schmelzen zusammen Fluorüre mit Chlorüren; gleiche Atomzahlen von Fluorcalcium und Schwefelcalcium, von Fluorbaryum und Schwefelcalcium schmelzen zusammen, werden aber nicht völlig flüssig. Nach dem Erkalten bekommt die Masse eine Kaffeefarbe und blättrigen Bruch. Dieselbe bekommt man durch Zusammenschmelzen von schwefelsauren Salzen mit Fluorüren und Kohle. Fluorcalcium mit der gleichen Atomenzahl Gyps im Kohlentiegel zusammengeschmolzen, gibt eine farblose krystallinische Masse, in der Schwefelcalcium enthalten ist. Indefs läfst sich Flufsspath nicht mit den Schwefelverbindungen der eigentlich sogenannten Metalle zusammenschmelzen. Chlorbaryum und Schwefelbaryum, zu gleichen Atomgewichten, schmelzen zu einer rothen Masse zusammen. Mit dem doppelten Atomgewicht der Schwefelbase schmolz die Masse nicht vollständig.

Mit diesen Versuchen wurde beabsichtigt, zu

untersuchen, auf welche Weise diese Körper in den Schlacken enthalten sind, und Berthier zog aus seinen Versuchen das Resultat, daſs mehrere dieser Gemische geeignet seien zum Gieſsen von Statuen, Basreliefs, Vasen und anderen Zierathen, die an Unvergänglichkeit mit Marmor wetteifern, und Sculpturarbeit in Stein vollkommen gleichen würden. Als Massen der Art schlägt er vor:

a) 80 Th. wasserfreien Gyps und 20 Th. Fluſsspath.

b) 70 Th. schwefelsaurer Baryt und 30 Th. Fluſsspath.

c) 90 Th. schwefelsaures Blei und 10 Th. Fluſsspath.

d) 25 Th. gebrannten Gyps, 20 Th. schwefelsauren Baryt, 40 Th. schwefelsaures Bleioxyd und 15 Th. Fluſsspath *).

Saures schwefelsaures Kali.

Wenn man, nach Mitscherlich **), Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali in richtigem Verhältniſs zu einem sauren Salze zusammenschmilzt, so verbindet sich wasserhaltige Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali, und ist dieses Salz nun als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Wasser mit schwefelsaurem Kali zu betrachten, bestehend aus 34,61 Kali, 58,80 Schwefelsäure und 6,59 Wasser. Dieses Wasser läſst die Säure beim Erhitzen nicht eher fahren, als in dem Augenblicke, wo das Salz von der Hitze zersetzt wird. Dieses Verhalten war es,

*) Zufolge von Versuchen, die Hr. Geheimebergrath Frick nach diesen Vorschriften in ziemlich groſsem Maaſsstabe angestellt hat, scheinen diese Gemische keineswegs zu der von Berthier vorgeschlagenen Anwendung tauglich zu sein. (Verhandlungen des Vereins zur Beförd. d. Gewerbfleiſses in Preuſsen. 1831. Sept. u. Oct.) W.

**) Poggendorff's Annal. XVIII. 152.

welches zu der schönen Erklärung des Vorgangs bei der Destillation der Schwefelsäure, deren ich schon oben erwähnte, Veranlassung gab. Es geht daraus ferner hervor, dafs man durch Destillation von saurem schwefelsauren Kali keine wasserfreie Schwefelsäure erhalten kann, sondern dafs, da ein Theil der Säure in Sauerstoffgas und schweflige Säure zersetzt wird, der unzersetzt überdestillirende Theil Säure wasserhaltiger als gewöhnliche Schwefelsäure sein mufs. In diesem Falle verhält sich das saure schwefelsaure Kali ganz anders, wie das saure Natronsalz, welches wasserfreie Schwefelsäure in Menge gibt.

Isomorphe Kalisalze.

Mitscherlich *) hat die Krystallform und Winkel der vier isomorphen Salze des schwefelsauren, selensauren und chromsauren Kali's, ohne Wasser, und des schwefelsauren Ammoniaks mit 2 Atomen Wasser näher untersucht. In Betreff der Einzelnheiten dieser Beschreibung mufs ich auf Mitscherlich's Abhandlung verweisen, von der ich hier nur den Schlufs anführen will: „Dafs selensaures, schwefelsaures und chromsaures Kali isomorph sind, hat darin seinen Grund, dafs sie aus einer gleichen Anzahl Atomen zusammengesetzt sind. Dafs auch schwefelsaures Ammoniak hierher gehört, folgt jedoch nicht allein daraus, dafs es die beschriebene Krystallform hat, was für zufällig gehalten werden könnte, sondern es wird besonders dadurch erwiesen, dafs das Ammoniak mit 2 Atomen Wasser in schwefelsauren Doppelsalzen, welche die Form der Kalisalze haben, das Kali vertritt; auch bilden selbst andere Säuren isomorphe Salze mit Kali und Ammoniak. Dafs das Ammoniak, mit 2 Atomen

*) A. a. O. pag. 168.

Wasser verbunden, mit Kali isomorph ist, oder was dasselbe ist, dafs die Form, worin Kali krystallisirt, auch dadurch entstehen kann, dafs sich ein Ammoniakkrystall mit zwei Wasserkrystallen zusammenlegt, ist eine Thatsache, die einen neuen Weg für Forschungen eröffnet, der uns weiter führen wird, als die Resultate, die aus der Isomorphie derjenigen Körper hervorgehen, bei denen die Atomen-Anzahl der einfachen Bestandtheile gleich ist. Solcher Beispiele von isomorphen Körpern (in denen die Atomen-Anzahl der Elemente nicht gleich ist) gibt es sehr viele. Salpetersaures Natron ist isomorph den kohlensauren Salzen von Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Eisenoxydul und Zinkoxyd. Dagegen ist salpetersaures Kali isomorph mit den kohlensauren Salzen von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und mit dem kohlensauren Kalk im Arragonit, woraus folgen würde, dafs sich in dieser Hinsicht salpetersaures Natron zu salpetersaurem Kali verhielte wie Kalkspath zu Arragonit, so dafs auch Kali und Natron isomorph sein würden, wovon man jedoch noch kein Beispiel hat, weder bei künstlichen noch natürlichen Verbindungen, wenn man diejenigen ausnimmt, die zum regulären System gehören. Die grofse Anzahl von Verbindungen, deren Krystallformen zum regulären System gehören, kann man ebenfalls, ungeachtet ihrer verschiedenartigsten Zusammensetzung, zu den Beispielen dieser Klasse von isomorphen Körpern rechnen. Diese Klasse ist von grofsem Interesse, weil sie uns zur Auflösung eines wichtigen Problems näher führt, nähmlich, wie man aus den Formen zweier Körper die Form der Verbindung herleiten und berechnen kann, welche sie mit einander bilden.“ Möge Gesundheit und Lebenszeit diesem vorzüglichen Naturforscher ge-

lten, die Geheimnisse der Natur in diesem wich-
en Bereiche, das er bisher allein und mit so glück-
hem Erfolge betreten hat, recht weit zu enthüllen.

Serullas *) hat mehrere Verbindungen von
säure mit Kali entdeckt und analysirt. Setzt
zu einer Auflösung von Chlorjod in Wasser
tisches oder kohlensaures Kali, mit der Vor-
t, dafs nicht alle Säure gesättigt wird, so er-
mt sich die Flüssigkeit, und nach dem Erkalten
t sich aus ihr ein Doppelsalz von eigener Zu-
mensetzung ab; es besteht nähmlich aus 1 Atom
lorkalium, verbunden mit 1 Atom zweifach jod-
ren Kali = $K Cl + K\ddot{I}^2$.. Dieses Salz entsteht
ht, wenn die beiden Salze, woraus es besteht,
einander vermischt und abgedampft werden, in
chem Falle jedes für sich krystallisirt. Allein
n erhält es, wenn man zu einer Auflösung von
saurem Kali Salzsäure mischt. Wird zur Berei-
g dieses Salzes ein so verdünntes Gemische ge-
men, dafs es sich nicht sogleich ausscheidet, und
hen gelassen, so krystallisirt es bald entweder in
genden durchsichtigen Tafeln oder sechsseitigen
men. Gewöhnlich bildet es gerade Prismen mit
dratischer Basis, deren Kanten durch Flächen
treten sind, welche den Krystall mit einer vier-
tigen Pyramide zuspitzen. In der Luft verlieren
ihre Durchsichtigkeit. Zur Auflösung brauchen
18 bis 20 Th. Wassers von + 15°. Die Lö-
g röthet das Lackmuspapier. Geschieht diese
Auflösung in der Wärme, so wird das Salz zer-
tzt, und es krystallisirt alsdann zuerst zweifach
jodsaures Kali und nachher Chlorkalium. Ersteres
bildet gerade Prismen mit rhombischer Basis und

Jodsaures Kali in mehreren Sättigungsstufen.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 113.

dietrischer Zuspitzung. Es ist weit schwerer löslich als das Doppelsalz, und braucht bei + 15° 75 Th. Wasser zur Auflösung.

Wird eine warme gesättigte und neutrale Auflösung von jodsaurem Kali mit einer Säure in einiger Menge versetzt, sei es Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, und bei einer Temperatur von + 25° langsam verdunsten gelassen, so erhält man bald rhomboëdrische Krystalle von vorzüglicher Regelmäfsigkeit und vollkommener Durchsichtigkeit. Sie sind dreifach jodsaures Kali $= \dot{K}\ddot{\ddot{I}}^3$; es braucht 25 Th. Wasser von + 15° zur Auflösung, und nimmt nach längerer Aufbewahrung allmählig eine röthliche Farbe an. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man das neutrale in einem hinlänglichen Ueberschufs einer warmen Auflösung von Jodsäure auflöst.

Wenn die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung von jodsaurem Kali mit Schwefelsäure das eben erwähnte Salz abgesetzt hat, abgedampft wird, so erhält man daraus sehr regelmäfsige Krystalle eines Doppelsalzes, welches aus $\dot{K}\ddot{\ddot{I}}^2 + \dot{K}\dddot{S}^2$ besteht, und welches beim Glühen Jod und Sauerstoffgas liefert, und reines, neutrales schwefelsaures Kali zurückläfst.

Mit jodsaurem Natron wurden weder saure noch Doppelsalze erhalten; hierauf gründet sich die oben angeführte leichte Darstellungs-Methode von Jodsäure.

Cyanursaures Kali.

In Betreff des *cyanursauren* Kali's bemerken Liebig und Wöhler *), dafs das aus reiner wässeriger Auflösung anschiefsende Salz stets *zweifach*

*) Poggendorff's Annal. XX. 377.

cyanursaures ist. In Wasser ist es sehr schwer löslich, und krystallisirt in glänzenden Würfeln. Beim Erhitzen schmilzt es und gibt Cyanursäure und ein weißes, in Wasser unlösliches Sublimat, unter Zurücklassung von cyansaurem Kali. Das neutrale erhält man durch Auflösung von Cyanursäure in kaustischem Kali und Fällung der Lösung mit Alkohol, wobei es sich in Gestalt feiner, weißer Krystallnadeln abscheidet. Bei der Destillation gibt es kohlensaures Ammoniak und hinterläßt cyansaures Kali. Durch Auflösung in Wasser wird es in Kalihydrat und zweifach cyanursaures Kali zersetzt, welches nachher herauskrystallisirt.

Verh. von Jodkalium mit arseniger Säure.

Emmet *) hat eine schwerlösliche Verbindung von Jodkalium mit arseniger Säure entdeckt, die sich in Gestalt eines weißen Pulvers abscheidet, wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Kali mit Jod, oder eine Lösung von arseniger Säure mit Jodkalium versetzt. Der Gehalt an arseniger Säure braucht dabei nicht auf 2 p. C. vom Gewicht der Flüssigkeit zu gehen. 100 Th. kochendes Wasser lösen 5 Theile dieser Verbindung auf, wovon sich beim Erkalten fast wieder die Hälfte absetzt. Bei einer Temperatur von ungefähr 330° wird sie zersetzt. Nach Emmet besteht sie aus 63,3 p. C. arseniger Säure und 36,7 p. C. Jodkalium. Ein bestimmtes Verhältniß fehlt indessen hierbei. Jedenfalls verdient diese Verbindung eine nähere Untersuchung.

Arsenikhaltiges Kochsalz.

Sowohl in der Gegend von Sézanne, Dep. la Marne, als auch zu Paris hat man eigene, sehr ernstliche Krankheits-Zufälle entstehen sehen, deren Ursache anfangs nicht bekannt war, von denen es

*) Silliman's Journal, XVII. 349.

sich aber nachher ergab, daſs sie von dem Gebrauche einer Kochsalzsorte herrührten, worin bei der desfalls angestellten Untersuchung nicht allein ein ungewöhnlicher Gehalt an Jodnatrium, sondern auch ein Gehalt an arseniger Säure gefunden wurde, der bis zu $\frac{1}{4}$ Gran auf die Unze ging. Die erstere dieser Einmengungen schrieb man einer betrügerischen Beimengung von solchem Kochsalze zu, welches aus der Mutterlauge von der Sodabereitung aus Varec gewonnen wird, und welches Jodnatrium enthält, und der Arsenikgehalt wurde anfänglich einem arsenikhaltigen Kochsalze zugeschrieben, welches die Gerber mit ausländischen Häuten bekommen sollen; allein es zeigte sich bald, daſs die Gerber ihr Salz selbst kaufen, und noch dazu anderes einkaufen. Man fand dann, daſs das Kochsalz auch mit Gyps verfälscht zu werden pflegt, der von den Gypshändlern unter dem Nahmen Soude à melanger au sel verkauft wird *). Allein gepulverter Gyps wird auch von diesen Händlern, aus unbekannten Gründen, sehr oft mit etwas weiſsem Arsenik vermischt. Man vermuthet, daſs durch einen Miſsgriff eine Portion des letzteren Gemenges als Verfälschungsmatèrie des Kochsalzes verkauft worden sei.

Phosphors. Natron-Lithion.

In Betreff der Löslichkeit des phosphorsauren Natron-Lithions hat Brandes **) gefunden, daſs 1 Th. dieses Salzes bei + 15° 1396 Th. Wassers, bei + 60° 1233 Th., und bei + 100° 951 Th. bedarf.

Zusammensetzung des Glases.

Dumas ***) hat eine Untersuchung über verschiedene der gewöhnlicheren Glassorten mitgetheilt.

---

*) Journal de Ch. medic., VI. 458.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, II. 350.

***) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 144.

Das allgemeine Resultat davon ist, dafs der gröfsere Theil der Glassorten aus Quadrisilicaten von Kalkerde und Kali besteht, oder von Kalkerde und Natron, in veränderlichen relativen Proportionen, und in der Regel mehr oder weniger gemengt mit Trisilicat von Thonerde, welche letztere theils von dem Kieselsand und Feldspath, hauptsächlich aber von den Glashäfen herrührt, worin das Glas geschmolzen wird. Diesen Thonerdegehalt fand er zwischen 10 und 2 Procent variirend. In diesen Glasarten beträgt der Gehalt der Kieselerde 68 bis 69 Procent. Quadrisilicate von Kali und Kalk mit wahrscheinlich zufälligen Einmengungen von Trisilicat von Thonerde sind: böhmisches Glas und Crownglas. Quadrisilicat von Kalk und Natron sind das französische Fenster- und Spiegelglas. Das Bouteillenglas dagegen besteht aus Bisilicat von Kalkerde (als Hauptbestandtheil), Thonerde, Eisenoxyd-Oxydul und Kali, welches letztere die geringste Menge ausmacht. Der Kieselerdegehalt darin beträgt ungefähr 50 p. C.

Sogenanntes Krystallglas ist aus Silicaten von Bleioxyd und Kali, mit oder ohne Kalk, zusammengesetzt; aber die Kieselerde darin enthält 6,8, bis 12mal den Sauerstoff der Basen. Sie enthalten keine Thonerde, wenigstens fanden sie weder Dumas noch Berthier darin. Flintglas ist Quadrisilicat von Kali und Bleioxyd, und die Analyse zeigte, dafs es ziemlich genau 2 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd enthielt. Strafs scheint 1 At. Quadrisilicat von Kali auf 3 At. Quadrisilicat von Bleioxyd zu enthalten.

Eine ähnliche Untersuchung ist von Berthier *)

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 433.

angestellt worden; allein, wie fast a priori zu erwarten war, fand er die Zusammensetzung des Glases weniger genau mit bestimmten Atom-Verhältnissen übereinkommend, sondern variirend, wie es die gewöhnlichen, nicht nach theoretischen Principien gemachten Fabrications-Vorschriften vermuthen lassen. In sogenanntem weifsen Glas fand er 69 bis 73 p. C. Kieselerde, Kalk und Kali oder Natron, oder beide, nebst ½ bis 2⅔ p. C. Thonerde. Im halbgrünen Glas war der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Basen wie 6:1, 5:1, 7:2 und 3:1. Im Bouteillenglas war das Verhältnifs fast allgemein wie 5:1, und der Kieselerdegehalt 59,6 bis 60,4. Krystallglas fand er zusammengesetzt aus $KS^8 + 2PS^8$, worin P Bleioxyd und die Exponentenzahlen die Sauerstoffmultipeln bedeuten. Diese, von einem geübten und genauen Analytiker erhaltenen Resultate zeigen, dafs die von Dumas angegebenen theoretischen Resultate nicht als allgemein geltend betrachtet werden können, sondern nur auf die von ihm untersuchten Fälle anwendbar sind, wobei jedoch der Unterschied zwischen beiden von 9 p. C. Kieselerde im Bouteillenglas bemerkenswerth ist.

Faraday *) hat ebenfalls eine ausführliche Untersuchung über Glas angestellt, allein in der doppelten Absicht, ein Glas zu erhalten, welches zugleich vollkommen homogen und frei von Streifen und Schlieren ist, und dabei ein hinlänglich grofses Strahlenbrechungs-Vermögen besitzt. Diese Streifen und Schlieren, hauptsächlich für optische Gläser ein so unangenehmer Fehler, kann man vollkommen mit den Streifen vergleichen, die entstehen, wenn man

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 85.

einen zuckerhaltigen Branntwein mit Wasser vermischt. Würde dieses Gemische im Augenblick erstarren, so würde die Masse in dieser Hinsicht dasselbe Verhalten wie Glas zeigen. Es rührt diefs also davon her, dafs zwei flüssige Körper von ungleicher strahlenbrechender Kraft nicht gleichförmig mit einander vermischt werden, was bei dem Glase Schwierigkeiten hat, da es sich nur in syrupartigem Flufs befindet, und dabei unauflöslich vom Tiegel auflöst, also niemals gleichförmig gemischt erhalten werden kann. Diesen Mifsstand hat Faraday dadurch gehoben, dafs er das Glas in Platin schmilzt, und die nöthige strahlenbrechende Kraft erhält er durch Anwendung von Bleioxyd, Borsäure und Kieselerde, alle in hohem Grade von Reinheit, als den Materialien, woraus das Glas zusammengeschmolzen wird. Ich berühre diesen Gegenstand nicht weiter, da er im Uebrigen rein technisch ist.

Zersetzung des oxals. Ammoniaks durch Destillation.

Dumas *) hat die Zersetzungs-Producte von der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks untersucht, und gefunden, dafs dabei erhalten wird: zuerst Wasser, darauf Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, eine feste krystallinische, grauweifse Masse zu ungefähr 4 bis 5 Procent vom Gewicht des angewandten Salzes, und als Rückstand eine geringe Menge einer leichten Kohle. Die grauweifse Masse ist ein früher nicht bekannt gewesener Körper, den Dumas *Oxamid* genannt hat, aus den Anfangsbuchstaben der Wörter Oxalsäure und Ammoniak. — Nach dem Herausnehmen zeigt das Oxamid hier und da braune Flecken, die von einer moderartigen, stickstoffhaltigen Substanz herrühren. Es wird zu Pulver ge-

Oxamid.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 129.

rieben und gut ausgewaschen, und bildet dann ein schmutzig weifses Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, und weder sauer noch alkalisch reagirt. Es ist flüchtig und läfst sich in einem offenen Gefäfse leicht sublimiren, indem es sich als eine verworren krystallinische Masse oder in Pulverform absetzt. In einer Retorte sublimirt, wird es grofsentheils zersetzt und hinterläfst eine voluminöse und leichte Kohle. In Wasser ist es wenig auflöslich. Kochendes Wasser nimmt etwas auf, welches sich aber beim Erkalten in Flocken absetzt, die eine verworrene Krystallisation zeigen. Mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, entwickelt es ein Gasgemenge aus gleichen Volumen Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, und die Schwefelsäure enthält alsdann Ammoniak. Mit kaustischem Kali digerirt, gibt es Ammoniakgas, und das Kali verbindet sich mit Oxalsäure, aber nicht mit einer Spur von Kohlensäure. Es enthält Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnifs wie im Cyan, wie es auch bei dem oxalsauren Ammoniak der Fall ist. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd fand Dumas, dafs 100 Th. Oxamid 26,95 Kohlenstoff und 31,67 Stickstoff enthalten. Den Sauerstoff berechnete er aus der Menge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, die durch Schwefelsäure aus einer gewissen Menge Oxamid entwickelt wurden, und den Wasserstoff aus dem Ammoniak, das bei der Zersetzung mit Kali erhalten wurde. Diese Methode, die Dumas tout à fait rigoureuse nennt, gab 54,7 Sauerstoff und 6,3 Wasserstoff, wovon 19,62 Th. Wasser abgezogen werden müssen, welche bei Einwirkung der Säure und des Alkali's vom Oxamid zersetzt wurden, worauf denn 36,79 Sauerstoff und 4,54 Wasserstoff bleiben. Hiernach entsteht die

Formel $NH^2 CO^2$. Da verwittertes oxalsaures Ammoniak $= \dot{N}H^4 \dddot{C}$ oder $NH^3 \dddot{C} + \dot{H}$ ist, so ist es klar, dafs das Oxamid, durch Hinzufügung von 2 At. Wasser, in oxalsaures Ammoniak verwandelt werden könnte. Dumas stellt mehrere Ansichten auf, wie die Bestandtheile im Oxamid zu binären Verbindungen zusammengepaart gedacht werden können; ich übergehe sie und verweise im Uebrigen auf den später folgenden Artikel Harnstoff in diesem Bericht.

Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser.

De Saussure*) hat die Löslichkeit des künstlich dargestellten kohlensauren Baryts untersucht und gefunden, dafs bei + 20° bis 25° 10000 Th. Wasser 2,4 Th. kohlensaure Baryterde auflösen.

Desgl. des schwefelsauren Strontians.

Brandes **) hat die Löslichkeit der schwefelsauren Strontianerde in Wasser untersucht; nach ihm braucht sie bei + 12° 15029 Th. Wassers zur Auflösung, aber bei + 100° nur 3544 Th. — Andrews ***) fand, dafs sich 1 Th. schwefelsaure Strontianerde in 3600 Th. reinen Wassers auflöst. Diefs stimmt mit Brandes's Angabe für 100° überein, und scheint anzudeuten, dafs bei einer niedrigen Temperatur das Wasser nur langsam so viel von jenem Salze auflöst, als es aufgelöst behalten kann.

Gyps.

Im vorigen Jahresb., p. 139., führte ich die verschiedenen Erklärungsarten des Umstandes an, dafs nicht aller Gyps nach dem Brennen gleich stark erhärtet. Payen †) hat durch Versuche darzuthun gesucht, dafs Gay-Lussac's Ansicht die richtigere sei. Er brachte das Pulver von künstlichem unge-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 24.

**) Brandes Archiv. XXXIII. 62.

***) Philos. Magaz. and Annals etc. VII. 406.

†) Journal de Chimie med. VI. 285.

brannten Gyps unter eine starke Presse. Dieser gibt nach dem Brennen und Begiefsen mit Wasser eine unbedeutend zusammenhängende Masse; nachdem aber ein Cylinder von 11 Centim. Durchmesser einem Druck von 150,000 Kilogrammen ausgesetzt und darauf gebrannt worden war, wurde Gyps von gleicher Härte mit dem gewöhnlichen natürlichen erhalten.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Eine ganz interessante Untersuchung über die verschiedenen Verhältnisse, in denen sich schwefelsaures Zinkoxyd mit Krystallwasser verbinden kann, ist von Kühn *) angestellt worden; er fand nicht weniger als 4 solcher Verbindungs-Verhältnisse, nähmlich 1 Atom Salz mit 7, 5, 2 und 1 Atom Wasser. Es ist bekannt, dafs das gewöhnliche regelmäfsig krystallisirte Salz 7 At. enthält. Kühn fand, dafs, wenn dieses Salz im Wasserbade so lange getrocknet wird, als es noch etwas verliert, nicht mehr als 6 Atome Wasser, oder 0,3772 vom Gewicht des Salzes weggehen, dafs also das so behandelte Salz noch 1 Atom oder 0,0628 zurückbehält, welches erst im Glühen entweicht. Hierdurch ist also das erste und letzte Verhältnifs in der Reihe erhalten. Das zweite, welches nach meinen älteren Versuchen **) der gewöhnliche Wassergehalt des Zinksalzes wäre, konnte jedoch selbst nicht dadurch erhalten werden, dafs man das Salz sich während des Abdampfens in der Wärme absetzen liefs. — Da bei meinem Versuche ausdrücklich angeführt steht, dafs das Salz in einem Platintiegel erhitzt wurde, jedoch nicht bis zum Glühen, und der Verlust sehr nahe mit dem übereinstimmt, den es nach

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, III. 300.

**) Afhandl. i Fysik, Kemi etc. V. 151.

hn's Angabe bei 100° verliert, so besteht der
ler in meinem Versuche deutlich darin, dafs da-
i nicht die zur Austreibung allen Wassers erfor-
liche Temperatur angewandt wurde, aus Besorg-
, damit zugleich einen Theil der Säure auszu-
en *). Indessen glückte es Kühn, diesen Was-
gehalt hervorzubringen, indem er Pulver des sie-
atomigen Salzes mit Weingeist von 0,86 spec.
wicht kochte. Das Pulver backt dabei zu einer
ten Masse zusammen, deren Bruch krystallinisch
und Fettglanz hat. Von Wasser wurde dieses
langsam aufgenommen. Sein procentischer Ge-
t an Krystallwasser ist 0,36, was genau 5 Ato-
n entspricht. Das Salz mit 2 Atomen wurde auf
eierlei Weise erhalten, theils durch Behandlung
gepulverten 7 atomigen mit wasserfreiem Alko-
, theils durch Fällung der concentrirten Auflö-
g von schwefelsaurem Zinkoxyd mit concentrir-
Schwefelsäure. Es enthält $18\frac{1}{3}$ p. C. Wasser.

Basisches schwefelsaures Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Zu einer Untersuchung, deren Endresultat si-
rlich von grofsem Interesse werden wird, hat
hn den Grund gelegt durch Analyse des basi-
n schwefelsauren Zinkoxyds und des basischen
efelsauren Kupferoxyds. Aus den Untersuchun-
, die wir über die Multipeln der Base in basi-
n schwefelsauren Salzen besitzen, haben wir
n Grund anzunehmen, das gewöhnliche Verhält-
s sei die Multiplication der Basis mit 3, so dafs
re und Basis gleich viel Sauerstoff enthalten.
Kühn hat nicht weniger als 17 Analysen mitge-
heilt, unter denen die meisten 1 Atom Schwefel-

*) Der bequeme Gebrauch der Spirituslampe war damals
ch nicht bekannt, und aufser der Sandkapelle und dem Koh-
feuer blieb mir keine Wahl.

säure auf 4 Atomen Zinkoxyd geben, und dabei mit Wassergehalten von so veränderlichem Verhältnifs zur Quantität der Basis, dafs man deutlich sieht, dafs in diesen Fällen verschiedene Umstände die Fällung von wenigstens zwei Verbindungen veranlassen, die, wenn nicht im Uebrigen, wenigstens im Wassergehalte verschieden sind; auch wäre es möglich, dafs diese Niederschläge durch das Auswaschen in beständig abnehmendem Verhältnifs zersetzt werden. Natürlicherweise ist man hiermit nicht eher im Reinen, als bis man Methoden aufgefunden hat, welche constant ein und dasselbe Resultat geben.

Indem Kühn diese Versuche auf das basische schwefelsaure Kupferoxyd ausdehnte, fand er, dafs auch dieses aus 1 At. Säure, 4 At. Oxyd und 4 At. Wasser bestand.

Im letzten Jahresb., p. 147., erwähnte ich einiger Versuche von Brunner, die mich veranlafsten, hierüber eine Untersuchung anzufangen, die jedoch durch andere Arbeiten unterbrochen wurde.

Brunner fand nähmlich, dafs aus schwefelsaurem Kupferoxydkali oder Kupferoxydammoniak durch Erwärmen ein basisches Salz gefällt wird, welches nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser ein grünes Pulver zurückliefs, ähnlich dem gewöhnlichen basischen Kupferoxydsalze, welches er aber aus $\dot{C}u^{16}\dddot{S}^{4} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt fand. Dagegen bekam er $\dot{C}u^{3}\dddot{S} + 3\dot{H}$, als schwefelsaures Kupferoxyd mit Oxydhydrat digerirt wurde. — Es schien mir, dafs, wenn Brunner's Untersuchung ein richtiges Resultat gegeben habe, aller der Niederschlag von basischem Salz, den Kali oder Ammoniak in schwefelsaurem Kupferoxyd bewirken, nach dem Auswaschen eine gleiche Zusammensetzung ha-

haben müsse, und es ergab sich, dafs diefs in der That der Fall war. Die Analyse zeigte, gleich Brunner's Analyse, dafs der Kupferoxydgehalt nicht völlig 4 Atome auf 1 Atom Säure betrug, und die Anzahl von Wasseratomen waren dennoch weniger nahe 4, aber stets mehr als 3. Dieses Verhältnifs blieb in mehreren Analysen constant. Offenbar bestehen also diese Niederschläge nicht aus einer Verbindung, sondern aus wenigstens zweien. Da aber beide in Wasser unlöslich sind, so läfst sich nicht auf directem Wege ausmitteln, welche sie sind. Es ist hier ein ähnliches Verhältnifs wie beim Grünspahn, der bei einer Temperatur von +80° Wasser verliert, und sich durch eine gleiche Vertheilung in zwei andere Salze verwandelt; von diesen aber läfst sich das eine durch Wasser ausziehen. Ohne Zweifel wird durch ein näheres Studium der Bildungsperiode dieser basischen Salze der Weg zur Auflösung des Räthsels aufgefunden werden.

Schindler *) hat ebenfalls Untersuchungen über basisches schwefelsaures Zinkoxyd angestellt, deren Resultat in einer Hinsicht mit dem von Kühn übereinstimmt, in einer anderen davon abweicht. Er fand, dafs, wenn ein Theil schwefelsaures Zinkoxyd zu Oxyd ausgefällt, und dieses dann mit einer Lösung von 1 Th. schwefelsauren Zinkoxyd in ganz wenigem Wasser digerirt wird, das Oxyd sich auflöst, und die Auflösung ein Salz enthalten mufs, welches aus 1 Atom Schwefelsäure und 2 Atomen Zinkoxyd bestehen mufs. Hierdurch wird die Krystallisation des Salzes verhindert; wird es aber stark gekocht, oder mit Wasser verdünnt, oder freiwillig

*) Geiger's Magazin. Aug. 1830. p. 181.

verdunsten gelassen, so trübt es sich, und das, was sich absetzt, hat in allen dreien Fällen ungleiche Zusammensetzung. Die Verbindung, die sich allmählig absetzt, fand Schindler in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt und aus $\dot{Zn}^4 \dddot{S} + 10\dot{H}$ zusammengesetzt. Aus der gekochten Auflösung dagegen setzten sich glänzende Blättchen ab, die er aus $\dot{Zn}^4 \dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt fand; und was durch Verdünnung erhalten wurde, bildete einen leichten und voluminösen Niederschlag, und war $\dot{Zn}^8 \dddot{S} + 2\dot{H}$. Dieses und das vorhergehende Salz wurden durch Glühen in neutrales Salz, das sich durch Wasser ausziehen liefs, und in Zinkoxyd verwandelt. Diefs konnte zur Vermuthung Anlafs geben, dafs die basischen Salze Verbindungen von Hydrat und neutralem Salz seien; indem man das Hydrat zerstört, wird das neutrale Salz frei. Hiermit mag es sich verhalten, wie es will, das Angeführte zeigt hinlänglich, dafs in dieser Materie noch Manches zu thun übrig bleibt, wenn wir eine klare Kenntnifs davon bekommen sollen.

Cyanzink-Ammonium.

Corriol und Berthemot *) haben eine Bereitungsmethode des Cyanzinks beschrieben, die darin besteht, dafs man Zinkoxyd mit wäfsriger Cyanwasserstoffsäure vereinigt. (In Betreff der Sicherheit, das Präparat gesättigt und frei von überschüssigem Zinkoxyd zu bekommen, ist sie aber gewifs nicht der Methode vorzuziehen, nach der man die Cyanwasserstoffsäure mit Kalk sättigt und alsdann mit Chlorzink fällt. Sie fanden aufserdem, dafs man durch Auflösen von Cyanzink in kaustischem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten Cyanzink-Am-

---

*) Journal de Pharmacie, XVI. 444.

monium in rhombischen Prismen erhalte, die in der Luft verwittern.

Basisches schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Kühn *) hat das basische schwefelsaure Kadmiumoxyd untersucht, welches durch unvollständige Ausfällung des neutralen Salzes mittelst Alkali entsteht. Nach ihm besteht es aus 72,601 Kadmiumoxyd, 19,297 Schwefelsäure und 8,099 Wasser, und er gibt dafür die Formel $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{d}^2 \dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$. Allein der Schwefelsäuregehalt ist 3 Proc. zu gering, und der Wassergehalt um eben so viel zu hoch. Ein anderes, durch Glühen erhaltenes Salz kam näher mit der Formel überein, nähmlich $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{d} = 72{,}009$, $\dddot{\mathrm{S}} = 21{,}958$ und $\dot{\mathrm{H}} = 6{,}033$; allein wie können 6 Procent Wasser in einem geglühten Salze enthalten sein, welches durch die Hitze die Hälfte seiner Säure verloren hat?

Basisches Chloreisen.

Phillips **) hat das basische Eisensalz untersucht, welches sich bildet, wenn Eisenchlorid mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat gesättigt wird. Dieses basische Salz ist mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich, und wird weder durch Verdünnung, noch durch Erhitzung zersetzt, wohl aber durch Abdampfung zur Trockne. Von Kaliumeisencyanür wird es braungrün gefällt. Bringt man noch mehr Eisenoxydhydrat in die Flüssigkeit, so vereinigt sich das lösliche basische Salz damit zu einem noch basischeren, welches sich niederschlägt. Auch wird es niedergeschlagen durch Zumischung von ganz wenig Salzsäure zu jener Auflösung. Diese Fällung beruht nur darauf, dafs es durch andere Salze, in diesem Falle durch neutrales Eisenchlorid, ausgefällt

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 344.

**) Philos. Magaz. etc. VIII. 406.

wird. Phillips schlug 1000 Gran einer Auflösung dieses Salzes, die 1,017 spec. Gewicht hatte, durch Kali nieder, und erhielt 15,5 Gr. Eisenoxyd, und aus der gefällten Flüssigkeit 6 Gran Chlorsilber. Diefs stimmt sehr nahe mit $\mathrm{FeCl}^3 + 4\dddot{\mathrm{Fe}}$.

Jodsaures Eisenoxydul.

Geiger und Walter *) haben über jodsaures Eisenoxydul Versuche angestellt. Wird eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit aufgelöstem jodsauren Kali vermischt, so entsteht anfangs kein Niederschlag, weil das jodsaure Eisenoxydul nicht allein ein wenig in Wasser, sondern besonders in der Eisenoxydulsalz-Lösung, von der es umgeben ist, auflöslich ist. Wird aber zur Flüssigkeit so viel jodsaures Kali gemischt, dafs sie zuletzt mit jodsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, so bilden neue Zusätze einen fleischrothen Niederschlag, der jodsaures Eisenoxydul ist. Dieses Salz ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, aber leicht löslich in einer Auflösung von Eisenvitriol. Wird eine solche Auflösung erwärmt, so oxydirt sich das Eisenoxydul auf Kosten der Jodsäure zu Oxyd, und schlägt sich als basisches jodsaures Eisenoxyd mit bräunlich orangerother Farbe nieder, während das reducirte Jod in der Flüssigkeit frei wird. — Das jodsaure Eisenoxyd ist ein weifses, schwer lösliches Pulver, das nach Geiger 500 Th. Wasser zur Auflösung bedarf; diese wird ebenfalls durch längeres Erhitzen zersetzt und setzt ein basisches Salz ab.

Kohlensaures u. basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Soubeiran **) hat die Natur der Verbindungen untersucht, die entstehen, wenn eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit kohlensaurem Kali versetzt wird. Hierbei entsteht zu-

*) Geiger's Magaz. 1830. p. 253.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 325.

erst ein rother Niederschlag, ohne dafs sich Kohlensäuregas entwickelt; allein er löst sich bald wieder auf, und zwar unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Schlägt man auf diese Weise alles Eisen nieder, so sieht man, dafs, so oft sich ein neuer Niederschlag bildet, jedesmal auch dasselbe statt findet. Dieser Umstand beweist, dafs die Kohlensäure wirklich einen Augenblick lang mit dem Eisenoxyd verbunden ist, aber sogleich wieder vollständig davon entweicht, wie bekannt ist.

Wenn man mit Zumischung von kohlensaurem Kali aufhört, ehe der Niederschlag beständig zu werden anfängt, d. h. während noch unverändertes schwefelsaures Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten ist, und vermischt nun diese mit Alkohol, so schlägt sich ein hell rothgelbes Salzpulver nieder. Diese eigene Verbindung löst sich wieder mit dunkelrother Farbe in Wasser auf, setzt aber nach einer Weile einen hellgelben Ocker ab, von dem sich beim Kochen der Flüssigkeit noch mehr bildet, wie diefs mit allen gesättigten Eisenoxydsalzen der Fall ist. Nach einer Analyse von Soubeiran stimmt die Zusammensetzung dieses Salzes mit folgenden Atomenzahlen überein: $\dot{K} + 1\frac{1}{3}\dddot{\bar{F}e} + 4\dddot{S} + 10\dot{\bar{H}}$. Vergleicht man diefs mit Brunner's Resultat der Analyse des durch Erwärmung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali entstehenden Niederschlags (Jahresb. 1831, p. 147.), so findet man, dafs das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoff in den beiden Basen, und zwischen diesem und dem Sauerstoff in der Säure ganz dasselbe ist, nähmlich das des Kali's zu dem des Oxyds = 1 : 4, und das der Basen zu dem der Säure = 5 : 12. Versucht man hieraus ein einigermafsen rationelles Verhältnifs ab-

zuleiten, so wird es für das Kupfersalz $\dot{K}\dddot{S} + 3\dot{Cu}\dddot{S} + \dot{Cu}\dot{H}^4$, und für das Eisensalz $3(\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Fe}\dddot{S}^3) + \dddot{Fe}\dot{H}^{30}$. In beiden ist der ganze Wassergehalt der Verbindung zu dem des Hydrats gelegt. Ausgedehntere Untersuchungen werden zeigen, ob die Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Verbindungen auf einem allgemein geltenden Verhältnifs beruht, zufolge dessen neutrale Doppelsalze mit dem Hydrat der einen Basis bestimmte Verbindungen geben können.

Das basische Salz, welches sich beim Erhitzen der Auflösung des vorhergehenden Salzes absetzt, war nach der Analyse $\dddot{Fe}\dddot{S} + 3\dot{H}$. Der Niederschlag dagegen, welcher durch kohlensaures Kali in schwefelsaurem Eisenoxyd gebildet wird und zurückbleibt, wenn das Salz nicht mehr den Niederschlag auflösen kann, ist dasselbe basische Salz, welches aus 59 Eisenoxyd, 30 Schwefelsäure und 10 Wasser besteht. Durch einen Irrthum in der Rechnung gibt Soubeiran dafür die Formel $\dddot{Fe}\dddot{S} + 2\dddot{Fe}\dot{H}^6$; offenbar ist es von dem vorigen nur dadurch verschieden, dafs es nur halb so viel Wasser enthält, und läfst sich mit Grund durch die Formel $2\dddot{Fe}\dddot{S} + 3\dot{H}$ repräsentiren.

Crocus Martis aperitivus.

Soubeiran hat ferner das dunkelbraune Eisenoxydhydrat analysirt, welches sich bildet, wenn das auf nassem Wege bereitete kohlensaure Eisenoxydul sehr lange in feuchter Luft liegt. Er fand, dafs es stets etwas Kohlensäure enthälte; bei seinem Versuche waren nach 3 Monaten noch 8,3 Procent Kohlensäure zurückgeblieben. Aufserdem fand er 71,4 Oxyd und 20 Wasser, und in ersterem keine Spur von Oxydul. Er hält das Salz für ein Gemenge von einem eigenen Eisenoxydhydrat, $\dddot{Fe}\dot{H}^3$,

mit einem basischen Eisenoxydcarbonat, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 3 : 4 verhalte, oder es entstehe dasselbe Salz, wenn das Oxydul des neutralen Salzes in Oxyd verwandelt werde. Allein wenn ein solches existirt, so ist nicht einzusehen, warum nicht Alles entweder in dieses Subcarbonat, oder Alles in Hydrat verwandelt wird. Wahrscheinlicher ist es, hier eine Verbindung in bestimmtem Verhältniſs anzunehmen. Mit Annahme eines geringen Fehlers, z. B. eines kleinen Kieselerde-Gehalts im kohlensauren Kali, stimmt das Resultat der Analyse mit der Formel $\dddot{F}e\ddot{C}^3 + \dddot{F}e\dot{H}^3$ überein.

Lösliches Berlinerblau.

Robiquet *) hat zu beweisen gesucht, daſs die Substanz, die ich vor mehreren Jahren unter dem Nahmen basisches Berlinerblau beschrieben habe, und die sich nach geschehener Oxydation in Wasser löst, eigentlich nicht eine solche Verbindung von Berlinerblau mit Eisenoxyd sei, für die ich sie gehalten habe, sondern daſs alles Berlinerblau, welches niedergeschlagen wird, ungleich zusammengesetzt sein könne, in Folge ungleicher Beimischungen von Cyankalium, von dem es sich selten so auswaschen lasse, daſs man nicht nach seiner Verbrennung Spuren von Kali unter dem Eisenoxyd fände; und er hat Versuche angestellt, die zeigen, daſs das lösliche Berlinerblau eigentlich nur dann entsteht, wenn man zur Fällung eines Eisenoxydsalzes Cyaneisenkalium im Ueberschuſs anwendet; ein Umstand, den man auch in meinen Angaben vorgeschrieben findet. Wenn ich auch die Richtigkeit der Behauptung, daſs das Berlinerblau, zufolge seiner gewöhnlichen

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 279.

Bereitungsart, gewöhnlich Cyankalium enthält, und die längst bekannte Thatsache anerkenne, dafs der weifse Niederschlag, der von Cyaneisenkalium in einem Eisenoxydulsalze gebildet wird, Cyankalium in wirklicher chemischer Verbindung zu enthalten scheint, so ist es doch von der anderen Seite eben so sicher, dafs das Berlinerblau nicht wesentlich Cyankalium enthält, da es auf mannigfaltige Weise davon frei erhalten werden kann, wie z. B., indem man gesättigtes Eisenchlorid in eisenhaltige Blausäure tropfen läfst; und dafs die aus einem Eisenoxydulsalze gefällte weifse Cyanür-Verbindung, die in dem Maafse, als sie sich an der Luft oxydirt, blau und in Wasser löslich wird, Eisenoxyd in wesentlicher chemischer Verbindung enthält, da sie sich ohne Zurücklassung von Eisenoxyd in Wasser auflöst, und die blaue Lösung von Schwefelwasserstoffgas mit schwarzer Farbe gefällt wird, ohne dafs sich dabei eisenhaltige Blausäure bildet.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Nach Untersuchungen von Brandes *) kann sich das schwefelsaure Manganoxydul, gleich dem Zinksalz, in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden, nähmlich mit 2, 3, 4, 5, 6 und 7 Atomen. Die letztere Verbindung erhält man, wenn man eine Auflösung des Salzes bei einer nicht + 6° übersteigenden Temperatur krystallisiren läfst. Die anderen erhält man durch Behandlung dieses Salzes mit Alkohol. Dasselbe ist so leicht löslich, dafs es bei + 6° kaum einen Theil, und bei + 50° nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Theil Wassers zur Auflösung bedarf; allein beim Kochpunkt der Lösung, nähmlich bei + 100° bis 101°, ist es viel weniger löslich als bei + 6°, und trübt sich daher, klärt sich aber wieder beim

*) Poggendorff's Annal. XX. 556.

Erkalten. Das Salz mit 7 Atomen Wasser schmilzt schon bei + 18°. Wird die geschmolzene Masse gekocht, entweder für sich oder unter 55 procentigem Alkohol, der sich nicht damit vermischt, so scheidet sich ein Salz ab, welches nur 2 At. Wasser enthält. Das wasserfreie Salz nimmt aus der Luft so lange Wasser auf, bis es 3 Atome enthält, Dieses letztere scheidet sich auch während des Concentrirens einer Lösung in der Wärme ab, entweder in kleinen Krystallkrusten oder als Pulver. Das Salz mit 7 Atomen verwittert bei + 10° bis 12°, und enthält dann nur 6 Atome; aber bei einer Temperatur von + 18° behält es nur 4 Atome zurück. Das Salz mit 5 Atomen Wasser entsteht, wenn man das 7atomige mit wasserfreiem Alkohol behandelt, unter der Temperatur, wobei es schmilzt; nach einigen Tagen und öfterem Umschütteln bleibt die Verbindung mit 5 Atomen Wasser zurück. Ueber + 20° erhitzt, bildet sich die mit 4 Atomen. Es wäre jedoch sonderbar, wenn das erstere nicht auf einer unvollständigen Ausziehung des Wassers beruhte, dessen Menge zufälligerweise 5 Atomen nahe kam.

Die Angabe von Pfaff *), dafs es zwei Salze von schwefelsaurem Manganoxydul gebe, von denen das eine farblos, und das andere blafs rosenroth sei, hat Brandes bestätigt gefunden. Das rothe Salz bekam er sowohl mit 4 als mit 7 Atomen Krystallwasser, im letzteren Falle nur etwas blasser. Das weifse wurde erhalten, indem Schwefelsäure mit Braunstein, bis zur Verjagung der überschüssigen Säure gekocht, die Masse dann aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft wurde. Es war voll-

*) Jahresbericht 1830, p. 178.

kommen farblos, dabei durchsichtig und neutral, und enthielt 4 Atome Krystallwasser. Die von Pfaff angegebene Verschiedenheit im Neutralitäts-Zustande fand Brandes nicht bestätigt, so wenig auch ich sie, wie ich schon im Jahresb. 1830 anführte, finden konnte. — Wie mehrere andere Chemiker, hält Brandes die rothe Farbe für eine Folge der höheren Oxydation der Base, die dabei nur als färbende Substanz wirke; allein dieser Vorstellung muſs ich auf das Bestimmteste widersprechen; denn bei den Versuchen, die ich zur Ausmittelung des Atomgewichts des Mangans anstellte, und wobei ich sowohl das Chlorür als das schwefelsaure Salz rosenroth bekam, sättigte ich diese darum mit Schwefelwasserstoff, in der Absicht, sie farblos zu erhalten; dieſs geschah aber nicht, weder in der Wärme noch im Sonnenschein *). Wenn also, wie ich nicht zweifle, Brandes Angabe richtig ist, daſs das farblose und das rosenrothe Salz gleiche Zusammensetzung haben, so ist dieſs wieder ein neues Beispiel von isomerischen Verhältnissen.

---

*) Wenn es auſserdem noch eines Beweises gegen jene Meinung bedürfte, so wäre anzuführen, daſs ich beide Salze, das vollkommen farblose und das rosenrothe, in scharfen und groſsen Krystallen, neben und auf einander gewachsen, in einer und derselben Auflösung angeschossen erhielt. Wurde diese, sehr concentrirte Auflösung bis zum Kochen erhitzt, so wurde sie in einen dicken Brei verwandelt, indem sich daraus in groſser Menge ein gelbliches Pulver niederschlug, welches mir wasserfreies Salz zu sein schien. Die von Brandes beobachtete Trübung des 7atomigen Salzes beim Kochen mag wohl eigentlich darin ihren Grund haben, daſs bei dieser Temperatur in der Auflösung ein Salz mit einem anderen Wassergehalt entsteht, welches schwerer löslich ist und sich daher ausscheidet. W.

Basisches salpetersaures u. Chlor-Wismuth.

Nach der Analyse von Phillips *) ist der Niederschlag, den Wasser in salpetersaurer Wismuth-Lösung bewirkt, $\dddot{Bi}\ddot{\ddot{N}}$ ohne Wasser. Der in derselben Auflösung mit Kochsalz bewirkte Niederschlag war $BiCl^3 + 2\dddot{Bi} + 3\dot{H}$. Folglich war in beiden Salzen 1 Atom des neutralen Salzes mit 2 Atomen Oxyd verbunden. Aus dem ersten Salze wurde die Säure durch Kochen mit Kalkhydrat ausgezogen, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure niedergeschlagen, und die Menge des salpetersauren Kalks bestimmt. Im letztern wurde das Chlor mit Kalk ausgezogen und durch Silbersalz gefällt.

Basisches Chlorquecksilber.

Soubeiran **) und Phillips ***) haben das schwarze, öfters krystallinische, basische Quecksilberchlorid analysirt, welches, nach ihren übereinstimmenden Resultaten, $HgCl + 3\dot{H}g$, ohne Wasser ist.

Cyanquecksilber u. Doppelsalz mit Chlorkalium.

Desfosses †) hat eine neue Bereitungsweise des Cyanquecksilbers beschrieben: Man löse 1 Th. Cyaneisenkalium in 8 Th. Wassers, und koche die Auflösung mit 2 Th. gepulvertem schwefelsauren Quecksilberoxyd; nach 10 Minuten wird sie kochendheifs filtrirt und gibt beim Erkalten 1 Theil Quecksilbercyanid. Wird die übrige Flüssigkeit zur trocknen Masse abgedampft und mit Alkohol gekocht, so erhält man noch $\frac{1}{4}$ Cyanid. Ist das Gemische nach beendigtem Kochen blau, so ist noch etwas schwefelsaures Quecksilber zuzusetzen.

Wird, nach demselben, eine Lösung von 1 Th.

*) Phil. Mag. etc. VIII. 409.
**) Journal de Pharm. XVI. 662.
***) Phil. Mag. VII. 131.
†) Journ. de Chim. med. VI. 261.

Cyankalium mit einer Lösung von 3 Th. Quecksilberchlorid vermischt und zum Verdunsten hingestellt, so schiefst daraus ein Doppelsalz in kleinen, weifsen Schuppen an, welches nach der Analyse $Hg\,Cy + K\,Cl + \dot{H}$ ist. Ein anderes Doppelsalz wurde erhalten, als salpetersaures Quecksilber (die Oxydationsstufe ist nicht angegeben) mit Cyankalium vermischt und stehen gelassen wurde. Das sich absetzende Salz bildete weifse, glimmerartige Schuppen und war $Hg\,Cy + Hg\ddot{\overline{N}} + 2\dot{H}$.

Chlorsilber durch Chlor geschwärzt.

Wird, nach Cavalier's *) Angabe, in eine gesättigte Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak Chlorgas geleitet, so wird das niederfallende Chlorsilber violett, sobald das Chlor den Silbergehalt niedergeschlagen hat. Dieser violette Niederschlag wurde bei der Untersuchung eben so wie gewöhnliches Chlorsilber zusammengesetzt gefunden. Auf einen kleinen Gehalt an Silberoxyd, das einzige, was man als Ursache der Farbe vermuthen könnte, wurde er nicht untersucht.

Borsaures Silberoxyd.

H. Rose **) hat das borsaure Silberoxyd untersucht, welches aus einer Lösung von Borax durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. In seiner Zusammensetzung ist es nicht proportional mit dem Borax, sondern es besteht aus $\dot{A}g^2\,\dddot{B}$. Demnach behält das Salz in der Lösung die Hälfte der Borsäure zurück. Diese Affinität des Salzes in der Lösung zur Borsäure geht so weit, dafs, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung mit 30- bis 40mal so viel Wasser verdünnt, als der Borax zur Auflösung bedarf, alle Säure in der Flüssigkeit bleibt

*) Journal de Pharmacie, XVI. 552.

**) Poggendorff's Annal. XIX. 153.

und reines Silberoxyd niederfällt. Wie die Verbindung in der Flüssigkeit entstehe, ist nicht untersucht, allein dasselbe geschieht auch bei Fällung mit schwefelsaurem Silberoxyd. Daſs sie nicht allein vom Wasser abhängig sei, ist daraus ersichtlich, daſs das borsaure Silber in vielem Wasser aufgelöst und noch mehr verdünnt werden kann, ohne zersetzt zu werden.

Chlorgold-Kalium-Lithium u. Ammonium.

Johnston *) hat eine Abhandlung über doppelte Goldchloride mitgetheilt, worin er Analysen von diesen Salzen anführt, die er theils mit mir gemeinschaftlich (Jahresb. 1831, p. 152.), theils allein angestellt hat. Bei der Analyse vom Chlorgoldkalium, dessen Wassergehalt wir einzeln bestimmten, hatte Johnston 4 Atome Wasser, ich dagegen 5 Atome gefunden. Diese Abweichung kann äuſserst leicht entstehen, da das Salz sehr leicht verwittert, und es ist daher schwer zu entscheiden, wer von uns beiden das Salz am richtigsten getrocknet hat. Dieſs veranlaſste Johnston seinen Versuch zu wiederholen, und dabei fand er, daſs sein Resultat das richtige war. Ich will es nicht bestreiten, daſs nicht hier eine gröſsere Genauigkeit auf seiner Seite sein könne; indessen darf ich mir doch die eine Bemerkung erlauben, daſs wir beide denselben Goldgehalt haben, nähmlich 46,8 und er 46,73, und daſs eine einfache Rechnung zeigt, daſs ein Salz mit nur 4 Atomen Wasser ein Procent Gold mehr enthalten muſs, als wir beide gefunden haben, und daſs die von uns gefundene Zahl, so nahe genaue Beobachtungen gewöhnlich zu kommen pflegen, einem Goldgehalt in einem Salz mit 5 Atomen Wasser entspricht.

*) Ed. Journale of Science etc. N. S. III. 131. u. 291.

Chlorgoldlithium ist nach ihm zerfliefslich und zwar in dem Maafse, dafs ein Kaligehalt im Lithionsalz dadurch zu entdecken war, dafs das Chlorgoldkalium zuerst anschofs. Bei stärkerer Concentration wurden feine gelbe Nadeln erhalten, die schnell zerflossen.

Chlorgoldammonium schiefst aus einer mit Salmiak übersättigten Lösung in grofsen, gelben, durchsichtigen Blättern oder Tafeln an, die in der Luft und bei der Berührung ihre Durchsichtigkeit verlieren. Plötzlich erhitzt, schmelzen sie vor ihrer Zersetzung, allein bei vorsichtiger, lange fortgesetzter Erhitzung bleibt metallisches Gold in der Form der Krystalle zurück. Johnston fand darin den Wasser- oder den Ammoniak-Gehalt so variirend, dafs die Analysen niemals ganz übereinstimmende Resultate gaben. Die Zusammensetzung des Salzes war im Uebrigen einigermaafsen übereinstimmend mit der Formel $NH^4Cl + AuCl^3 + 2H$, und es enthielt 52,66 p. C. Gold.

Johnston führt ferner an, dafs das Natrium- und Ammonium-Doppelsalz (aber nicht das Kaliumsalz), in Königswasser aufgelöst und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet, tief blutrothe Salzmassen geben, welche von Wasser mit Zurücklassung von etwas metallischem Gold aufgelöst werden. Die concentrirte Lösung setzt rothe zerfliefsliche Prismen ab, von denen die vom Ammoniaksalz schneller feucht werden; wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme weiter verdunstet, so erhält man rothe Würfel. — Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens mufs entscheiden, ob sich diese Salze von dem gewöhnlichen Salze unterscheiden, welches in der Wärme ebenfalls blutroth ist.

Chlorzink mit Platinchlorür.

Wenn man, nach Hünefeld *), in eine saure Auflösung von Platinchlorid Zink stellt und dasselbe wieder herausnimmt, noch ehe alles Platin niedergefallen ist, so erhät man nach dem Abdampfen der Auflösung kleine, glänzende, harte, hellgelbe Krystalle, die nach seiner Analyse eine Verbindung von Chlorzink mit Platinchlorür, $ZnCl + PtCl$, ohne Wasser sind. Nach diesen schiefst das schon von Bonsdorff beschriebene Doppelsalz $ZnCl + PtCl^2 + 6\dot{H}$ an.

Basisches Chlorantimon.

Nach einer Analyse von Phillips **) besteht der Niederschlag, der durch Wasser in Butyrum antimonii bewirkt wird, aus $SbCl^3 + 2\dot{S}b + 3\dot{H}$.

Chemische Operationen. Silber-Controlle.

Seitdem zwischen verschiedenen Ländern ein freierer Austausch von gemünztem oder ungemünztem Silber statt findet, hat man Ursache gefunden, sich über die Verschiedenheiten in dem Gehalt an reinem Silber, wie er von offiziell ausgehändigten Controll-Scheinen angegeben worden ist, zu beklagen, indem dadurch zwischen Käufern und Verkäufern nicht selten Streitigkeiten entstanden. Dieser Umstand veranlafste die französische Regierung, diesen Gegenstand durch eine Commission untersuchen zu lassen, an deren Spitze Chaptal stand, und wovon Gay-Lussac und d'Arcet Mitglieder waren und hauptsächlich die Untersuchung ausführten. Diese Commission hat einen Bericht herausgegeben, unter dem Titel: Documens officiels relatifs à la rectification en France du mode d'essai des matières d'or et d'argent généralement suivi en Europe, worin die Resultate ihrer Untersuchungen und Vor-

*) Jahrb. d. Chem. u. Phys. 1830, III. 197.

**) Phil. Mag. etc. VIII. 408.

schriften einer Probirung nach einem ganz neuen Prinzipe enthalten sind. Durch Proben von Silberlegirungen eines im Voraus mit vollkommener Genauigkeit bekannten Gemisches, welches diese Commission an verschiedenen Orten von mehreren Controlleuren anstellen liefs, erfuhr man:

1) Wurde Silber mit $\frac{1}{10}$ Kupfer legirt, also mit einem Gehalt von 0,9 feinem Silber, auf die gewöhnliche Weise mit Blei cupellirt, so gingen 4 bis 5 Tausendtheile vom Gewicht der Legirung an Silber verloren, und die Controlleure gaben den Gehalt zu 0,895 bis 0,896 an.

2) Bei den Legirungen, welche weniger Silber, zwischen 0,9 und 0,5 enthielten, wurde ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Silber verloren. Dieser Verlust wurde geringer, sowohl wenn die Legirung an Silber reicher als 0,9, als auch wenn sie an Silber ärmer als 0,5 war, so dafs ein vollkommen reines Silber, und eines, welches nur 0,1 Silber enthielt, ohne Verlust cupellirt werden konnte.

3) Aufser diesen, von der Unvollkommenheit der Operationsweise abhängigen Abweichungen entstanden noch andere durch die von den Probirern bei der Ausführung angewandte, gröfsere oder geringere Genauigkeit; so wurde für ein Silber mit 0,9 Silbergehalt auf der Pariser Münze ein Controll-Schein auf 0,895, in Madrid auf 0,893, und in Neapel auf 0,891 erhalten.

Hieraus wurde also der Schlufs gezogen, es sei die Cupellations-Methode aus dem doppelten Grunde unzuverlässig, dafs sie, fehlerfrei ausgeführt, an und für sich einen unrichtigen Ausschlag gebe, und dafs nun dazu noch die Fehler hinzukommen, die aus unzureichender Genauigkeit begangen werden können. Es gebe indessen eine Methode, diesen

sen Abweichungen, die in der Natur der Operationsweise begründet sind, vorzubeugen, und die darin bestehe, dafs sich ein jeder Probirer genaue Legirungen von Silber und Kupfer mache, die z. B. auf 5 Procent reinem Silbergehalt zwischen dem Maximum und Minimum, was bei Proben vorkommt, variiren; dafs er bestimmt, wie grofs die Abweichungen sind, die er bei der von ihm angewandten Cupellationsmethode bekommt, und dafs er hiernach eine Tabelle construire, welche die Abweichungen der Methode für gegebene Silbergehalte bestimmt, und nach welcher alsdann das Resultat der gemachten Probe zu dem berichtigt wird, was sie hätte geben sollen. Allein auch diefs sei nur ein Nothbehelf, denn wenn der Probirer die Probe das eine Mal heifser gehen lasse als das andere Mal, wie es so leicht geschieht, so entstehe eine Verschiedenheit im Ausschlage, abhänging von der Verschiedenheit im Prozefs, wofür die Tabelle keine Correction habe. Diefs gab Veranlassung, eine neue Probirungs-Methode vorzuschlagen, deren Erfinder Gay-Lussac ist. Sie gehört zu derselben Art, wie die im vorigen Jahresb., p. 156., angeführte Analyse für den Borax, kann aber für die Silberprobe zu einer absoluten Genauigkeit gebracht werden, was bei dem Borax nicht möglich ist. Sie besteht in der Kürze in Folgendem: Man löst reines Kochsalz in destillirtem Wasser auf, in solcher Quantität, dafs 100 Grammen dieser Flüssigkeit gerade 2 Grammen aufgelösten reinen Silbers niederschlagen. Löst man nun 2 Grammen Legirung in Salpetersäure auf und findet, dafs z. B. 86¾ Grammen Flüssigkeit zur Ausfällung des ganzen Silbergehalts erforderlich waren, so beträgt dieser 86¾ Silber auf 100 Th. Legirung. Man braucht blofs das Silber zu wiegen. Die Koch-

salzlösung wird mit einer graduirten Pipette gemessen. Die einzige Schwierigkeit bei der Operation besteht darin, genau zu finden, wann die Fällung aufhört, so dafs man von der Flüssigkeit nicht zu viel hinzufügt. Allein auch diese läfst sich durch einige Uebung beseitigen. Diese Probirungs-Methode ist bei der Ausführung so leicht und sicher befunden worden, dafs die französische Regierung auf der Münze ihre ausschliefsliche Anwendung befohlen hat, und dafs sie von den Controllirungen, die in Frankreich einen unter der Aufsicht der Regierung stehenden, privaten Industrie-Gegenstand ausmachen, als sicherer und vortheilhafter freiwillig angenommen wurde. Wir erwarten übrigens ein Handbuch dieser Probirmethode, welches auf Befehl der französischen Regierung von Gay-Lussac herausgegeben werden soll.

Desrosnes Abdampfungs-Apparat.

Desrosnes *) hat einen Abdampfungsapparat für Extracte beschrieben, vermittelst dessen eine rasche Abdampfung durch eine grofse Oberfläche und bei ungefähr + 90° bezweckt wird. Die abzudampfende Flüssigkeit wird in einem von der Rechten zur Linken und von der Linken zur Rechten beständig abwechselnden Strom über eine geneigte Ebene geleitet, deren Neigung sehr klein ist, und die aus einem Dampfkessel von unten mit Wasserdämpfen erhitzt wird. Diese Anstalt wird auch zur Abdampfung von Pflanzenextracten angewendet. In Betreff dieses letzteren Endzwecks scheint sie mir mit einem grofsen Fehler behaftet zu sein, der darin besteht, dafs sie mehr als irgend eine andere Abdampfungsmethode den die Pflanzenextracte am meisten zerstörenden Umstand, nähmlich den beständi-

*) Journal de Pharm. XVI. 578.

gen Luftwechsel über ihrer Oberfläche, begünstigt. Man sucht zwar eine hohe Temperatur und das Kochen zu vermeiden, allein diefs ist nicht von der Wichtigkeit, wie die Vermeidung des Luftzutritts. Wenn man daher bei einem vorsichtig regirten Feuer die Extracte in Destillationsgefäfsen kochend so weit abdampft, bis sie eine gewisse Consistenz erlangt haben, über welche hinaus sie leicht anbrennen würden, so erhält man ihre Oberfläche in beständiger Berührung mit fast luftfreiem Wassergas, und man bewahrt sie so vor Veränderung. Es bleibt alsdann nichts weiter übrig, als ihnen im luftleeren Raum die letzte Consistenz zu geben, was wohl ebenfalls keinen grofsen Schwierigkeiten unterworfen sein möchte.

Filtrir-Apparat.

Haüy *) hat eine sehr einfache Methode beschrieben, grofse Massen von Auflösungen durch kleine Filtra zu filtriren, ohne nöthig zu haben, gegenwärtig zu sein und beständig von Neuem aufzugiefsen. Den gröfsten Theil der Trübung läfst man sich absetzen, um ihn zuletzt auf das Filtrum zu bringen, und giefst die darüber stehende unklare Flüssigkeit in eine Flasche ab, die man mit einem Kork versieht, durch den eine offene Glasröhre von 2 bis 3 Linien inneren Durchmesser geht. Die Flasche wird nun, von einem besonderen Arm getragen, auf die Weise umgekehrt, über das Filtrum im Trichter gestellt, dafs die Mündung der Glasröhre etwas tiefer als die zu filtrirende Flüssigkeit im Trichter zu stehen kommt. Sobald das Niveau unter die Mündung der Röhre sinkt, fliefst aus der Flasche eine neue Portion heraus, und das Filtriren fährt nun auf diese Weise

*) Poggendorff's Annal., XVIII. 408.

so lange fort, als noch in der Flasche Flüssigkeit bleibt. Diese Methode ist so einfach und so bequem, daſs es unbegreiflich scheint, warum sie nicht schon längst eingeführt ist, zumal da sie auf demselben Prinzip beruht, welches angewendet wird, um in den Oellampen das Niveau des Oels auf derselben Höhe zu erhalten. Eine wesentliche Erleichterung ist es, wenn die untere Mündung der Glasröhre etwas schief abgeschnitten ist, oder wenn sie an der Seite einen kleinen Ausschnitt hat, durch den die Luft einzudringen anfangen kann, sobald die Flüssigkeit tief genug gesunken ist.

Haüy's Idee veranlaſste bei mir den Versuch, eine Methode aufzufinden, vermittelst deren man nach einem gleichen Prinzipe Niederschläge auswaschen könnte, und dieſs glückte über alle Erwartung. In Poggendorff's Annalen (Bd. XVIII. pag. 411.) ist diese Methode beschrieben. Dieses Instrument besteht aus einer Glasröhre, die, wie oben, in die Mündung einer umgekehrten Wasserflasche gesteckt ist; am oberen Ende ist diese Röhre offen, und am unteren ist sie ausgezogen und etwas umgebogen, und gleich über der Biegung an dem ausgezogenen Ende abgeschnitten. Ungefähr eine Linie über der aufwärts gewandten, kleinen unteren Oeffnung befindet sich ein Loch, auf welches eine zweite feinere, aufwärts gebogene Glasröhre aufgelöthet ist. Durch diese Oeffnung dringt Luft ein, und durch die umgebogene tiefere Oeffnung flieſst das Wasser aus, sobald die Flüssigkeit im Trichter bis zu einem gewissen Stand gesunken ist. Da der ausflieſsende Wasserstrahl aufwärts gerichtet ist, so bleibt das reine Wasser stets oben stehen, und dadurch geht die Auswaschung sowohl rasch als vollständig vor sich, ohne daſs die Ope-

ration dabei eine andere Aufmerksamkeit verlangt, als daſs man durch Wegnahme der Flasche das Auswaschen beendigt, sobald es nicht länger fortgesetzt zu werden braucht, oder daſs man den Niederschlag umrührt, wenn das Wasser in demselben Kanäle gebildet hat.

Mineralogie.

Mineralsystem.

– Ein neues Mineralsystem ist von **Glocker** vorgeschlagen worden *). Wiewohl dasselbe mehr als die meisten anderen auf den individuellen Ansichten seines Gründers beruht, und sich also nicht auf ein bestimmtes durchgreifendes Prinzip stützt, so werde ich doch hier Einiges daraus hervorheben. — Die Erzeugnisse des Mineralreichs werden in 18 Familien eingetheilt. Das Prinzip, wornach diese gebildet sind und auf einander folgen, ist: *die strengste Beobachtung der Harmonie zwischen ihren äufseren physikalischen oder naturhistorischen und ihren chemischen Characteren*, und wo eine solche Harmonie fehlt, erhalten die am besten in die Augen fallenden äufseren Charactere den Vorzug vor den mehr verborgenen chemischen. Die Familien sind folgende: 1) **Anthracite**, enthält Graphit, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf. 2) **Asphaltite**, Bergöl, Bergtalg, Honigstein etc. 3) **Thiolithe**, enthält gediegenen Schwefel in verschiedenen Formen. 4) **Cinnabarite**, durchsichtige Schwefelmetalle oder Blenden. 5) **Lamprochalcite**, undurchsichtige, schwarze oder graue Schwefelmetalle. 6) **Pyrite**, weifse, metallglänzende, oder gelbe undurchsichtige Schwefelmetalle, z. B. Glanzkobalt, Mifspikel, Schwefelkies. 7) **Gediegene Metalle**. 8) **Oxydolithe**, Metalloxyde, theils für sich, theils mit einander oder mit Erden verbunden, z. B. Eisenerze, Rutil, Tantalit, Pecherz,

*) Isis 1830. November. p. 1087.

Cronstedtit etc. 9) Amphibolithe, z. B. Gadolinit, Sphen, Augit, Hornblende, Epidot, Disthen, Diaspor u. a. 10) Sclerolithe, Edelsteine und Quarz, z. B. Vesuvian, Helvin, Granat, Zirkon, Diamant, Rubin, Chrysolith, Quarz etc. 11) Pyromachite, hierher gehört Andalusith, Scapolith, Sodalith, Feldspath, Nephelin, Prehnit u. a. 12) Zeolithe. 13) Argillite, z. B. Thonarten, Mergel u. a. 14) Margarite, Glimmer und Talkarten. 15) Halochalcite, gefärbte, unlösliche Metallsalze. 16) Chalcobaryte, mehrentheils ungefärbte, unlösliche Metallsalze; jedoch gehört hierher auch chromsaures und molybdänsaures Blei. 17) Hallithe, unlösliche Erdsalze, und 18) Hydrolithe, in Wasser lösliche Salze von Alkali, Erde oder Metalloxyd. — Das diesem Systeme zu Grunde liegende Princip ist von allen an Systemen das fruchtbarste; man könnte sagen, tot capita, tot systemata.

Neue Mineralien. Tellursilber u. Tellurblei.

Gustav Rose *) hat zwei neue Tellurerze aus der Silbergrube Savodinski im Altai beschrieben. Sie sind Tellursilber und Tellurblei. Von ersterem hatte man im naturhistorischen Museum zu Barnaul am Ob zwei grofse Stufen, jede von ungefähr einem Cubikfufs und mit nur sehr weniger anhängender Gebirgsart. Das Tellursilber ist eine metallglänzende, nicht krystallisirte, grobkörnige Masse: Farbe zwischen stahlgrau und bleigrau; weich und halb geschmeidig; spec. Gew. 8,412 bis 8,562. Es besteht aus Silber 62,63, Tellur 37,37 und kupferhaltigem Eisen 0,50. Die Formel für seine Zusammensetzung ist Ag Te.

Das Tellurblei ist ebenfalls nicht krystallisirt, zeigt aber deutliche Durchgänge und krystallinische

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 64.

Textur. Es ist zinnweifs, ungefähr wie gediegen Antimon, metallglänzend und läfst sich pulvern. Spec. Gew. 8,159. Es sitzt im Tellursilber in kleinen Partien eingesprengt. Die geringe Menge, in der es vorhanden war, erlaubte Rose keine so ausführliche Analyse als er wünschte; indessen schien das erhaltene Resultat auszuweisen, dafs es PbTe ist, verunreinigt mit 2 p. C. AgTe.

Vanadinsaures Blei.

Ein allerdings nicht neues, aber hinsichtlich der Zusammmensetzung erst neu erkanntes Mineral ist das vanadinsaure Blei. Dasselbe stammt von Zimapan in Mexico her. Es wurde zuerst von Del Rio untersucht; dieser fand darin 80,72 Bleioxyd, 14,8 einer Metallsäure von einem eigenen Metall, das er Erythronium nannte, wegen der Eigenschaft der Salze dieser Säure, im Feuer eine schön rothe Farbe anzunehmen, und ferner etwas Arseniksäure und Eisenoxyd. Allein dasselbe Mineral wurde nachher von Collet-Descotils *) untersucht, der erklärte, dafs Del Rio's neues Metall nichts Anderes als Chrom sei, und dafs das Mineral aus 74,2 Bleioxyd, 3,5 Eisenoxyd, 16 Chromsäure und 1,5 Salzsäure bestehe. Als Sefström's Entdeckung des Vanadiums bekannt wurde, fand Wöhler, dafs die Säure in diesem Mineral Vanadinsäure ist. Im Zusammenhange mit den Untersuchungen über das Vanadium habe ich nachher dieses Mineral analysirt; es ist eigentlich farblos, krystallisirt, jedoch unregelmäfsig, und enthält zwischen allen Ablösungen Eisenoxydhydrat fein eingemengt, wodurch es braun aussieht. Es besteht aus 25,33 p. C. basischem Chlorblei, 74 p. C. basischem vanadinsauren

*) Gilbert's Annalen der Ph. XVIII. 122. Neues allgem. Journ. für Chemie. II. 695. und V. 125.

Blei, 0,67 Eisenoxydhydrat, und einer kleinen Spur von arseniksaurem Blei. Diefs kann die Formel $PbCl\dot{P}b^2 + 3\dot{P}b^2\dddot{V}$ geben.

Basisches molybdäns. Blei.

Boussingault *) hat ein Bleimineral von Paramo-Rico bei Pamplona in Südamerika untersucht. Es ist gelbgrün und bildet kleine Concretionen; spec. Gew. 6,0. Es besteht aus Bleioxyd 73,8, Molybdänsäure 10,0, Kohlensäure 2,9, Salzsäure 1,3, Phosphorsäure 1,3, Chromsäure (scheint nicht Vanadinsäure gewesen zu sein) 1,2, Eisenoxyd 1,7, Thonerde 2,2, Quarz 3,7. Nach ihm ist es zusammengesetzt aus $\dot{P}b^3\dddot{Mo}$ 56,7, $\dot{P}b\ddot{C}$ 17,5, $PbCl$ 6,6, $\dot{P}b^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ 5,4, $\dot{P}b\dddot{Cr}$ 3,6, Bergart 7,6, überschüssigem Bleioxyd 0,7 (Verlust 1,9). — Jedenfalls ist dieses Mineral als neu zu betrachten.

Zwei Drittel schwefelsaure Thonerde.

Göbel **) hat eine natürliche schwefelsaure Thonerde vom Ararat untersucht, die sich in Gestalt einer weifsen ausgewitterten Salzmasse fand. Sie war in Wasser löslich und bestand, nach Göbel's Analyse, aus $\dddot{Al}\dddot{S}^2$ mit einer nicht bestimmten Menge Wassers, und gemengt mit 3 Procent schwefelsaurem Eisenoxydul.

Neue Mineralien von Breithaupt.

Breithaupt hat mineralogisch einige Mineralien beschrieben, die er für neu hält: 1) Peganit, ein krystallisirtes grünes Mineral aus dem Uebergangs-Kieselschiefer zwischen Langenstriegis und Frankenberg in Sachsen. Es ist eine wasserhaltige phosphorsaure Thonerde, und findet sich in Begleitung von einem Wawellit. 2) Hedyphan, ein weifses, glänzendes Mineral von Långbanshytta, welches hauptsächlich aus arseniksaurem Blei besteht. — Dasselbe ist schon vor ungefähr 10 Jahren von

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 401.

**) A. a. O. p. 308.

Carl Retzius entdeckt worden; allein es scheint nur sehr selten vorzukommen, denn zu den wiederholten Malen, daſs ich seitdem auf den Halden von Långbanshytta nach Mineralien suchte, habe ich es nicht wieder zu sehen bekommen. 3) Polysphärit, in den Freyberger Gruben Gelobt Land, Niklas, Sonnenwirbel u. a., scheint Bleioxyd, Phosphorsäure und Thonerde zu enthalten. 4) Antimonphyllit; Fundort unbekannt. Grauweiſs, in dünnen, ungleichwinkligen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Enthält Antimonoxyd; ob noch einen Bestandtheil mehr, ist unbekannt. 5) Dermatin, aus dem Serpentinbruch bei Waldheim in Sachsen; dunkel olivengrün bis leberbraun, von geringer Härte, geringem Fettglanz, sich hart brennend.

Bekannte Mineralien. Tellurwismuth.

Wehrle *) hat bekannt gemacht, daſs 3 Meilen von Schemnitz, beim Dorfe Schubhaû, Tellurwismuth gefunden worden sei, und zwar in nicht unbedeutender Menge. Nach seiner Untersuchung besteht es aus 60,0 Wismuth, 34,6 Tellur und 4,8 Schwefel mit Selen, was mit der Formel $BiS + BiTe^2$ übereinstimmt. Bei Kunz und Pfanzert in Wien ist dieses Tellurerz käuflich zu haben.

Gediegen Palladium.

In Betreff der im vorigen Jahresb., p. 167., erwähnten Entdeckung von Palladium auf dem Harz, ist zu berichtigen, daſs es daselbst nicht als Selenpalladium vorkommt, sondern als gediegen Palladium, wie aus einer späteren Untersuchung von Zinken, deren Resultat mir freundschaftlichst mündlich mitgetheilt wurde, hervorgegangen ist. Es bildet kleine, weiſse, glänzende Schuppen, die öfters mit bloſsen Augen kaum sichtbar sind, sparsam ein-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 482.

gesprengt in dem von Selenblei umgebenen gediegenen Gold.

Engelhardt*) hat eine Vergleichung zwischen den Diamanten führenden Gebirgsarten in Sibirien und Brasilien mitgetheilt, in Betreff welcher ich indessen auf die Abhandlung verweisen muſs. — Diamant.

Heſs hat einen Diaspor vom Ural, aus der Nähe von Miask, analysirt, der früher unrichtigerweise für Antophyllit gehalten wurde. Er ist schmutzig rothgelb, krystallisirt, und wird durch Digestion mit Salzsäure farblos. Die Säure löst dabei Eisenoxydhydrat auf, ohne im Mindesten auf den Diaspor zu wirken, welcher nach der Analyse von Heſs**) aus 85,44 Thonerde und 14,56 Wasser, $= \dddot{Al}\dot{H}$, bestand. — Diaspor.

Turner***) hat mehrere Arten von Wad untersucht. Der gewöhnlichste von Upton Pine in Devonshire hatte eine unerwartete Zusammensetzung. Er besteht nähmlich aus dem Hydrat des Superoxyds, gemengt mit ganz wenigem Manganoxydbaryt. — Wad aus Derbyshire bestand aus Baryterde 5,40, Manganoxyd 38,59, Eisenoxyd 52,34, Wasser 10,29, Bergart 2,74. Diese Zahlen geben 11,7 p.C. Manganoxydbaryt $= \dot{Ba}\dddot{Mn} + \dot{H}$, und 84,92 p.C. Eisenoxyd-Manganoxydhydrat $= \dddot{Mn}\dot{H} + 2\dddot{Fe}\dot{H}$. — Wad.

Magnus †) hat gefunden, daſs Vesuvian, von jedem Fundort, bei starkem Feuer im Platintiegel zu einem klaren, grünen, blasenfreien Glas schmilzt — Vesuvian, Veränderung dess. durch Schmelzen.

---

*) Poggendorff's Annal. XX. 524.

**) A. a. O. XVII. 255.

***) Edinb. Journal of Science N. S. II. 218.

†) Poggendorff's Annal. XX. 477.

und dabei 0,7 p. C. an Gewicht verliert. Nach diesem Schmelzen nimmt er aber ein gröſseres Volumen ein als vorher. Auch mit Granat, Feldspath und anderen Mineralien ist dieſs der Fall; diese enthalten aber nach dem Schmelzen Blasen, und es läſst sich daher aus ihrer Volumsveränderung nichts Gewisses abnehmen. Die Volumsveränderung beim Vesuvian ist so groſs, daſs sein spec. Gewicht im geschmolzenen Zustande $\frac{1}{7}$ geringer ist als im krystallisirten. Als Ursache dieser Erscheinung äuſsert Magnus die Vermuthung, daſs bei der Krystallisation die Kraft, von der sie abhängt, die Atome regelmäſsig und in einen engeren Raum zusammenlege, als es bei einem schnelleren Erstarren zu Glas geschehe. Darum bemerke man keine solche Volumveränderung bei krystallisirten Mineralien oder Salzen, die beim Erkalten krystallinische Textur annehmen. Allein Reaumursches Porzellan oder Glas, welches krystallisirte Theile enthält, verliere, nach älteren Versuchen, am spec. Gewicht, wenn es von Neuem geschmolzen werde.

Glimmer zu Polarisations-Versuchen.

Kobell *) hat gezeigt, daſs man zu Versuchen mit polarisirtem Licht eben so gut ein Glimmerblatt gegen einen schwarzen Spiegel, wie Turmaline gebrauchen könne. Es ist hierzu gleichgültig, ob der Glimmer ein- oder zweiachsig sei; in Betreff der Anwendung selbst, die mehr im Interesse der Physik als der Mineralogie liegt, verweise ich auf die Abhandlung.

Chiastolith.

Landgrebe **) hat den Chiastolith analysirt; sein Fundort ist nicht angegeben. Er enthielt Kieselerde 68,497, Thonerde 30,109, Talkerde 1,125,

---

*) Poggendorff's Annal. XX. 343.

**) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. II. 63.

Wasser und etwas Kohle 0,269. Bestimmte Verhältnisse in einem so gemengten Fossil wären nicht zu erwarten gewesen. Er fügt hinzu, er habe die Vermuthung von Berzelius (Anwendung des Löthrohrs 2te Aufl. p. 267.), dafs viele Chiastolithe, die sich durch ihre Weichheit auszeichnen, eine gröfsere Menge Talkerde enthalten, nicht bestätigt gefunden, indem er nur eine unbedeutende Menge Talkerde gefunden habe. Meine Bemerkung hierüber an jener Stelle war nicht sowohl eine Vermuthung, als vielmehr die bestimmte Aeufserung, dafs die grofsen und weichen Krystalle eine Talkart sind, und gründet sich auf eine von Arfvedson angestellte Analyse eines in der Sammlung der Akademie befindlichen Chiastoliths aus der Bretagne, von fast einem Zoll Durchmesser, mit einem schönen Kreuz und so dicht, dafs er beim Reiben mit Leinen Politur, aber dabei so weich, dafs er vom Nagel Eindrücke annimmt. Arfvedson's Analyse gab: Kieselerde 46,3, Thonerde 36,0, Eisenoxyd 2,6, Kali 11,3, Talkerde 2,7, Wasser 1,1; er schlug dafür die Formel $\left.\begin{matrix}K\\M\end{matrix}\right\} S^2 + 6 \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S$ vor. — Kali scheint Landgrebe nicht gesucht zu haben.

Lithion in der Lava vom Aetna.

Herberger *) gibt an, dafs er eine körnige Lava vom Aetna analysirt habe, die 7 Procent Lithion enthalte. Das ganze Resultat der Analyse ist: Kieselerde 32,58, Thonerde 15,00, Eisenoxyd 5,13, Kalk 5,80, Manganoxyd 6,50, Kali 1,99, Lithion 7,5, Talkerde 25,00 (Verlust 0,49).

Zinnhaltiger Tantalit.

Shepard **) gibt einen neuen Fundort von zinnhaltigem Tantalit an. Er ist in der merkwür-

*) Brandes Archiv XXXIII. 10.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. I. 353.

digen, turmalinführenden Gebirgsart bei Chesterfield in Massachusetts gefunden worden.

Krystallform des Wawellits. Senff *) hat die Krystallform des Wawellits von Frankenberg (vergl. das Vorhergehende p. 201.) beschrieben. Er konnte indessen nur die Endflächen von Nadeln messen, von denen die gröfste nur $\frac{1}{6}$ Linie Durchmesser hatte. Ich verweise auf seine Beschreibung.

Kieselmalachit. Kobell **) hat den Kieselmalachit von Bogoslofsk in Sibirien untersucht. Er bestand aus Kieselerde 36,54, Kupferoxyd 40,00, Wasser 20,20, Eisenoxyd 1,00, Bergart 2,10, und gibt die Formel $\dot{C}u^3 \dddot{S}i^2 + 6\dot{H}$.

Arseniksaures Kupferoxyd. Derselbe ***) hat den Olivenit analysirt, und ihn nach der Formel $\dot{C}u^4 \dddot{A}s$ zusammengesetzt gefunden, wobei jedoch $\frac{1}{9}$ der Base mit Phosphorsäure statt Arseniksäure verbunden ist. Er enthält 3,5 p. C. Wasser, welches jedoch entweder zufällig, oder mit dem phosphorsauren Salz als $\dot{C}u^4 \dddot{P} + 8\dot{H}$ verbunden zu sein scheint. Das procentische Resultat ist Arseniksäure 36,71, Phosphorsäure 3,36, Kupferoxyd 56,43, Wasser 3,50. Dieses Mineral hat die Eigenthümlichkeit, dafs es nach dem Schmelzen zwischen den Spitzen einer Platinzange beim Erstarren krystallisirt, wobei es aber nicht Facetten, sondern strahliges Gefüge annimmt.

Kupferschaum. Derselbe hat auch den Kupferschaum von Falkenberg in Tyrol analysirt, ein strahlig blättriges Mineral, von sehr schöner, grüner Farbe; kommt mit Malachit und schwefelsaurem Baryt vor. Es

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 474.

**) A. a. O. pag. 254.

***) A. a. O. pag. 249.

besteht aus Arseniksäure 25,01, Kupferoxyd 43,8, Wasser 17,46, kohlensaurem Kalk 13,65. Wenn letzterer blofs zufällig ist, so besteht es aus $\dot{C}u^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + 9$ oder $10\dot{\bar{H}}$; ist er wesentlich, so stimmt die Analyse ziemlich gut mit $Ca\ddot{C} + \dot{C}u^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + 9\dot{\bar{H}}$ überein.

In Wasser decrepitirendes Steinsalz.

Dumas *) hat ein Steinsalz von Wieliczka untersucht, welches die Eigenschaft besitzt, beim Auflösen in Wasser mit Decrepitationen zu zerspringen, und dabei Luftbläschen zu entwickeln. Unter dem Microscop zeigt es keine sichtbare Hölungen; bei der Auflösung gibt es sein halbes Volumen eines brennbaren Gases, welches Wasserstoffgas ist, von dem es aber unbestimmt ist, ob es kohlenstoffhaltig ist oder nicht. Dieses Kochsalz scheint unter hohem Druck erstarrt und krystallisirt zu sein, wodurch in seine Zwischenräume das Gas eingeprefst wurde, welches nun beim Auflösen der Masse entweicht.

Natürliche Schwefelsäure.

Cotton **) hat in den vereinigten Staaten in Tenessee, 10 engl. Meilen südlich vom Erie-Canal, Quellen gefunden, die von einem Hügel entspringen, der aus einer grofsen Menge, mit einer graulichen Erde gemengten Schwefelkies besteht und mit Pflanzenstoffen bedeckt ist, die von Schwefelsäure verkohlt sind. Das Wasser dieser Quellen enthält so viel freie Schwefelsäure, dafs die während der Regenzeit in der Nähe gewachsenen Pflanzen theilweise verkohlt werden, wenn die trockene Jahreszeit eintritt, und die Säure sich durch Verdunstung des Wassers concentrirt.

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 116.

**) Geiger's Magazin, 1830. Febr, p. 105.

Schwefelsaures Uranoxyd.

Das bei Joachimsthal vorkommende, zuerst von John analysirte schwefelsaure Uranoxyd ist, seinen äufseren Eigenschaften nach, von Haidinger *) beschrieben, und von demselben *Johannit* genannt worden, zu Ehren des Erzherzogs Johann von Oestreich, der nicht allein ein Beschützer der Bergwissenschaft und Mineralogie ist, sondern auch selbst mit Eifer diesen Wissenschaften obliegt.

Bernstein in Sandstein.

Göbel **) gibt an, dafs Engelhardt und Ulprecht Körner von Bernstein in demjenigen Sandstein gefunden haben, welcher dem Estländischen, Orthoceratiten führenden Uebergangskalk untergelagert ist; auch habe Göbel jene Körner bei der chemischen Prüfung für Bernstein erkannt. — Diese Thatsache verdient mit der äufsersten Genauigkeit untersucht zu werden. Bis jetzt sind noch keine deutliche Pflanzenüberreste in jenem Sandsteine gefunden worden, und der Bernstein, welcher wohl entschieden der Bildungsperiode, der Braunkohlen angehört, ist also in einer weit jüngeren Periode entstanden, als die ist, deren Producte überall auf den Urgebirgsarten liegen, und die also die älteste aller im Wasser gebildeten Gebirgsarten ist.

*) Edinb. Journ. of Science N. S. III. 306.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 487.

Pflanzenchemie.

Mit der gröſseren Vollendung der unorganischen Chemie wird das Gebiet für Arbeiten in derselben eingeschränkter; sie gehen in's Einzelne, und immer mehr werden Materien von geringerem Interesse Gegenstände der Untersuchung. So finden wir, bei Vergleichung der Berichte über die Fortschritte der Wissenschaft, wie die Salze, auf deren nähere Kenntniſs vor 20 bis 25 Jahren ein nur beschränkter Werth gelegt wurde, von Jahr zu Jahr einem näheren Studium unterworfen wurden. Allein in dem Maaſse, je weniger in der unorganischen Chemie für den, der sein Gebiet mit theoretischem Blick durchschauen will, mit leichter Mühe zu thun übrig bleibt, um so mehr wird er zu der organischen Chemie gezogen, die noch, gleich einem unbebauten Felde, da liegt, auf dem nur hier und da technische Anwendungen schöne theoretische Eroberungen gemacht haben. Wir sehen daher, wie mit jedem Jahre die Arbeiten in diesem Theile der Wissenschaft an Menge und Interesse zunehmen. Es ist ein groſses Feld für Ernten, die aber, wenn sie von Dauer sein sollen, eine weit gröſsere Tiefe des Blicks und gröſsere Klarheit der Vorstellung, als die Arbeiten in der unorganischen Chemie, verlangen, und vor allem eine streng gezügelte Einbildungskraft voraussetzen, wenn nicht der theoretische Theil der organischen Chemie zu einem verwirrten Gebilde phantastischer Gestalten ausarten soll.

Die Zusammensetzung vegetabilischer Körper, theoretisch betrachtet.

R. Herrmann *) (in Moskau, derselbe, der die Zusammensetzung des Lithions richtiger bestimmte) hat eine Ansicht über die elementare Zusammensetzung organischer Körper mitgetheilt, die, wenn sie auch nicht als annehmbar befunden werden sollte, doch von solchem Interesse ist, daſs sie beachtet zu werden verdient. — Er theilt die Pflanzenstoffe in 3 Hauptklassen: saure, indifferente und basische, und sucht für eine jede dieser Klassen eine besondere Zusammensetzungsweise. Die sauren sind Oxyde eines Radicals, welches in den meisten Fällen CH ist, in manchen wohl auch ein anderes relatives Verhältniſs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, wie z. B. $C^2 H^3$ in der Essigsäure. Bei 5 Säuren, Galläpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure und Ameisensäure, trifft das Verhältniſs ein, daſs sie auf variirende Mengen Sauerstoff, eine den Kohlenstoffatomen gleiche Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten. Das Radical der Essigsäure ist $C^2 H^3$. Ueberhaupt, enthält eine Säure nichts weiter als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so wird es nicht schwer, die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in einem mehr oder weniger einfachen Verhältniſs zusammenzupaaren. In Betreff der beiden anderen Klassen geht Herrmann von der Annahme aus, daſs sie als aus zwei zusammengesetzten Körpern zusammengesetzt betrachtet werden müssen, d. h. er betrachtet sie nicht mehr als zusammengesetzte Atome der ersten, sondern als solche der zweiten Ordnung, und ausdrücklich nicht als Oxyde eines zusammengesetzten Radicals, sondern als Salze von einem electropositiv und einem electronegativ zusammengesetzten Bestandtheil.

*) Poggendorff's Annal. XVIII. 368.

Die binären Verbindungen, woraus sie bestehen, sind folgende:

1. Kohlenwasserstoff, zu einem Atom von jedem, CH. Diese Verbindung kennen wir noch nicht im isolirten Zustande.

2. Eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff mit 3 At. Wasserstoff, C^2H^3, woraus, nach Herrmann's Versuchen, das Citronenöl besteht.

3. Ein Atom Kohlenstoff mit 2 At. Wasserstoff, CH^2, im ölbildenden Gas, bekannt als Gas, und, nach Herrmann's Analyse, auch als Petroleum. Diese 3 sind electropositiv.

4. Eine Verbindung von 2 At. Sauerstoff mit 3 At. Wasserstoff, O^2H^3; unbekannt in isolirtem Zustande.

5. Wasserstoffsuperoxyd, OH.

6. Wasser, OH^2, und

7. Stickstoffoxydul ON. Diese 4 sind electronegativ.

Die andere Klasse besteht aus Gruppen, die von mehreren Körpern gebildet werden; z. B. die Zuckergruppe, worin Zucker, Gummi, Stärke, Pflanzenleim und Holz begriffen sind. Da die älteren, ziemlich tadellosen und übereinstimmenden Analysen, die wir von einigen von diesen, wie zum Beispiel Gummi und Stärke, besitzen, bei der Verallgemeinerung des erforderlichen Zusammensetzungsprinzips nicht passen wollten, so hat er sie selbst einer Analyse unterworfen, jedoch ohne vorausgegangenes Trocknen, so wie sie nach einige Zeit langem Trocknen in der Luft bei + 15° erhalten wurden, und auf diese Weise gaben sie Resultate, die mit dem Prinzip übereinstimmten. Allein diefs heifst offenbar sich selbst hintergehen. Denn es ist bekannt, dafs die Luft niemals frei von Wassergas

ist, und dafs alle Körper daraus eine Quantität Wasser in sich condensiren, die mit dem Hygrometerstand veränderlich ist, und bei organischen Körpern sehr viel beträgt. Wenn es nun nöthig ist, die Elemente des hygroscopischen Wassers als Bestandtheile eines organischen Körpers mit einzurechnen, um ein übereinstimmendes Resultat zu bekommen, so ist diefs ja ein offenbarer Beweis, dafs das Prinzip verwerflich ist. — Auf diese Weise bekommt er die Arten in der Zuckergruppe folgendermaafsen zusammengesetzt:

Holz (Fichtenholz) .	$10CH + 8OH$
Rohrzucker . . .	$10CH + 9OH$
Traganthgummi . .	$10CH + 10OH$
Kartoffelstärke . . .	$10CH + 11OH$
Arabisches Gummi .	$10CH + 12OH$

Allein Traubenzucker wollte nicht anders passen, als dafs er als eine Verbindung von 1 Atom Rohrzucker mit 3 At. Wasser betrachtet wurde.

Bei den fetten Oelen fand er, dafs die Anzahl der Wasserstoffatome immer $1\frac{1}{2}$ Mal die zusammengelegte Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome war, und Mohn- und Wallnufsöl $= 100C^2H^3 + 9O^2H^3$, dagegen Leinöl $= 100C^2H^3 + 12O^2H^3$ ist.

Von den flüchtigen Oelen nimmt man an, dafs es davon zwei Arten gebe, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie. Er analysirte das Steinöl, und fand seine Zusammensetzung CH^2, oder gleich mit der des ölbildenden Gases; ferner das rectificirte Citronenöl und rectif. Terpenthinöl, die er gleich zusammengesetzt fand, nähmlich $= C^2H^3$. Die sauerstoffhaltigen flüchtigen Oele sind, gleich den fetten, Verbindungen von diesen mit O^2H^3. Campher ist z. B. $100C^2H^3 + 15O^2H^3$. Auch die Harze haben

eine ähnliche Zusammensetzung. Das Colophonium ist nach Gay-Lussac's und Thénard's Analyse $100 C^2 H^3 + 13 O^2 H^3$. Aus Unverdorben's Versuchen wissen wir jedoch, daſs das Colophonium ein Gemenge von mehreren, ziemlich ungleichen Harzen ist. Aether und Alkohol sind bekanntlich so zusammengesetzt, daſs man schon längst ihre Zusammensetzung mit 1 Vol. ölbildenden Gas und $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2}$ Vol. Wassergas repräsentirte.

Die dritte Klasse oder die Salzbasen können alle durch $x CH + ON$ repräsentirt werden; wir werden weiter unten sehen, wie durchaus unrichtig diese Vorstellung ist. — Der erste Versuch zu generalisiren glückt selten, die Speculation greift der Erfahrung vor, indem diese nicht so rasch zu folgen vermag; allein wenn auch jene in Irrthum geräth, so bleibt doch immer jeder Versuch, zu allgemeineren Ansichten zu gelangen, ein rühmliches Bestreben.

Methoden für die Analyse organischer Körper.

Henry d. J. und Plisson *) haben eine ausführliche Beschreibung von einem von ihnen erfundenen Plan zur Anstellung organischer Analysen gegeben, dessen Grundprinzip darin besteht, daſs die relativen Quantitäten aller Bestandtheile durch Messung in Gasform bestimmt werden sollen, so daſs nach ihrer analytischen Methode selbst das Wasser, dessen sichere Bestimmung sonst so leicht ist, durch Antimonkalium zersetzt, und der Wasserstoff in Gasform gemessen wird. Schon im vorigen Jahresb., p. 187., sagte ich einige Worte darüber; auch dieſsmal enthalte ich mich aller weiteren Details dieser analytischen Methode, von der ich nicht zweifle, daſs man damit zu richtigen Resultaten gelangen

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 94.

könne, aber gewiſs nur mit einem unnöthigen Aufwand von Zeit und Mühe; und irre ich mich nicht, so zeugen die von den Verfassern, zur Bekräftigung dieser Methode ausgeführten Analysen einiger weiter unten anzuführenden Stoffe, gerade nicht von einem Vorzug, den man dieser Methode in Betreff der Richtigkeit des Ausschlags vor den bisher gebrauchten zu geben hätte.

Auch Tünnermann *) hat eine ihm eigenthümliche Methode vorgeschlagen, auf welche ich diejenigen verweise, die der Geschichte dieses Gegenstandes wegen Kenntniſs davon nehmen wollen; und auch er hat die Anwendbarkeit seiner Methode durch eine Analyse bewiesen, die ein unrichtiges Resultat gab.

Nach Anführung dieser, nach meiner Meinung weniger geglückten Vorrichtungen, ist es befriedigend, noch einer anderen erwähnen zu können, die nicht allein ihrem Zweck zu entsprechen, sondern auch eine gröſsere Vollkommenheit zu erreichen scheint. Sie ist von Liebig **). Leider lassen sich ohne Zeichnung keine Details davon mittheilen. Für Substanzen, die bloſs aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist der Apparat sehr einfach. Die Verbrennungsröhre hat hinten eine aufwärts gebogene Spitze, und vorne werden die Gase zuerst durch Chlorcalcium, zur Aufnahme des Wassers, und alsdann durch eine ebenfalls gewogene concentrirte Lösung von kaustischem Kali geleitet. Nach beendigter Operation wird die Spitze abgebrochen und mit dem Munde durch den Appa-

*) Kastner's Archiv. II. 188.

**) Privatim mitgetheilt, später beschrieben in Poggend. Annalen. XXI. 1.

rat langsam Luft gesogen, die auf diese Weise durch den verbrannten Rückstand streicht, und alles noch zurückgebliebene Wasser- und Kohlensäuregas wegführt, welche beide bis auf die geringsten Quantitäten in den gewogenen Gefäfsen erhalten werden. Enthält die zu analysirende Substanz Stickstoff, so bleibt der Apparat im Ganzen derselbe, allein so eingerichtet, dafs nur das Stickgas aufgesammelt wird, und indem dabei eine gröfsere Menge der zu analysirenden Substanz zur Verbrennung genommen wird. Liebig hat alle Fehlerquellen bei der Analyse solcher Substanzen genau studirt, glaubt sie aber noch nicht mit vollkommener Sicherheit vermeiden zu können. Diejenigen Substanzen, die viel Stickstoff enthalten, bei deren Analyse also das erhaltene Kohlensäure- und Stickgas Brüche mit kleinen Zahlen von einander sind, ist es leicht, zu einer vollkommenen Genauigkeit zu gelangen; allein in den Fällen, wo das Volumen des Kohlensäuregases z. B. 30- bis 40mal das des Stickgases ist, bewirkt eine so geringe Einmengung von atmosphärischer Luft, die bei einem anderen Versuche nur ein gewöhnlicher Beobachtungsfehler sein würde, eine wesentliche Aenderung im Resultate, und besonders für solche Fälle hat Liebig seinen Apparat berechnet. Ein anderer Umstand noch, dem er vorzubeugen suchte, ist die Bildung von Stickoxydgas. Diefs wird dadurch erreicht, dafs man das Kupferoxyd entweder mit fein vertheiltem metallischen Kupfer, oder mit solchem Kupferoxyd mengt, welches schon zu Verbrennungen gedient, und dadurch eine Einmengung von vielem metallischen Kupfer bekommen hat. — Weiter unten werde ich auf mehrere Analysen zurückkommen, die mit diesem Apparat angestellt worden sind.

Kupfer in Pflanzen-asche.

Bekanntlich hat Meifsner schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, dafs die Asche der meisten Pflanzen entdeckbare Spuren von Kupfer enthalte. Sarzeau *), indem er diese Untersuchung weiter verfolgte, hat gezeigt, dafs selbst die Menge bestimmbar ist, wenn man sich zur Ausfällung des Kupfers des Cyaneisenkaliums bedient. Man verbrennt 500 Grm. zu Asche, zieht diese mit Salpetersäure aus, fällt die Auflösung mit überschüssig zugesetztem Ammoniak, filtrirt, versetzt mit Cyaneisenkalium und einem sehr geringen Ueberschufs von Säure, wobei Cyaneisenkupfer gefällt wird, aus welchem man alsdann auf mehrfache Weise das Kupfer abscheiden kann. Sarzeau fand, dafs eine Flüssigkeit, die einen Milliontheil Kupfer aufgelöst enthält, durch Cyaneisenkalium rosenroth gefärbt wird, wenn sich auch kein eigentlicher Niederschlag bildet. Ein Kilogramm von folgenden Pflanzenstoffen gaben ihm folgende Quantitäten Kupfer:

Graue Chinarinde . . .	5 Milligr.
Krapproth	5 -
Martinique-Kaffee	8 -
Café Bourbon	8 -
Kaffee-Satz (getrocknet) .	8 -
Waizen	4,7 -
Mehl	0,7 -
Kartoffelstärke	0,0 -

Pflanzensäuren. Essigsäure.

Despretz **) gibt, als ein von ihm ausgeforschtes Geheimnifs, an, dafs die krystallisirte Essigsäure aus wasserfreiem Bleizucker und concentrirter Essigsäure bereitet werde. Mit Recht hat man sich zu verwundern, dafs eine schon lange in

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 334.

**) A. a. O. XLIII. 223.

den Lehrbüchern vorkommende Sache als etwas vorher Unbekanntes in die Annales de Chimie et de Physique kommen kann.

Als zuverlässiges Entdeckungsmittel für die Verfälschung von Essig mit geringen Mengen einer Mineralsäure, gibt Kühn *) an, dafs man ihn mit einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali versetzen soll, wodurch ein Essig, der eine Mineralsäure enthält, sogleich, oder nach wenigen Augenblicken, getrübt werde.

Aepfelsäure.

Liebig **) hat die Aepfelsäure analysirt und die, von Fromherz angegebene Zusammensetzung geprüft (Jahresb. 1828, p. 213.); woraus es sehr wahrscheinlich geworden ist, dafs diese unrichtig sei, und worüber also Fromherz's Erklärung zu erwarten steht. Liebig fand dasselbe Resultat wie Prout, nähmlich $C^4H^2O^4$. Die nach richtigen Atomgewichten berechneten Resultate der Analysen sind folgende; Liebig hatte die seinigen nach den Thomson'schen berechnet.

	1. Versuch.	2. Versuch.	Berechnet.
Kohlenstoff	41,490	41,793	42,105
Wasserstoff	2,883	2,883	1,754
Sauerstoff	55,623	55,324	56,141.

Ohne auf irgend eine Weise die bei dieser Gelegenheit von Liebig mit Prout zu 1 Doppelatom genommene Atomrechnung widerlegen zu wollen, wird doch das berechnete Resultat mit dem gefundenen weit übereinstimmender, wenn man 3 Atome Wasserstoff annimmt, was folgendes Resultat gibt:

Kohlenstoff . . . 42,206

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 371.

**) Poggendorff's Annal. XVIII. 357.

Wasserstoff 2,583
Sauerstoff . . . . . 55,211.

Wenn diefs die Zusammensetzung der Aepfelsäure ist, so ist ihr Atomgewicht 724,469, enthält sie aber nur 2 Atome Wasserstoff, so ist ihr Atomgewicht 718,229. Damit stimmt aber Liebig's Analyse vom äpfelsauren Silberoxyd sehr nahe überein, dessen Zusammensetzung sich zu 33,026 Aepfelsäure und 66,975 Silberoxyd ergab; entsprechend einem Atomgewicht von 716. Hier ist also offenbar eine Unsicherheit im Wasserstoffgehalt.

Trommsdorff*) hat bei Untersuchung der, nach Scheele's Methode aus Zucker und Salpetersäure bereiteten Aepfelsäure gefunden, dafs sie in ihren Eigenschaften von der eigentlichen, im Pflanzenreich erzeugten Aepfelsäure abweiche. Sie gibt nicht, wie die letztere, krystallisirte Salze mit den Alkalien, oder den Oxyden von Kupfer, Zink, Nickel und Eisen, und gibt zwar mit Bleioxyd ein unlösliches Salz, das sich aber pulverförmig niederschlägt, und nicht, wie das äpfelsaure, in Wasser auflösbar und krystallisirbar ist. Man hat also allen Grund, diese Säure für etwas Anderes als Aepfelsäure zu halten.

Weinsäure.

Die Weinsäure, von der kürzlich Prout eine Analyse publicirt hat, mit einem Resultat, welches um ein Atom Wasserstoff weniger von dem Resultate meiner Analyse abwich, ist von drei verschiedenen Personen analysirt worden. Herrmann**) und ich***) haben durchaus dasselbe Resultat bekommen, übereinstimmend mit Prout's Analyse,

---

*) Pharmaceutisches Centralblatt. 1830. p. 305.

**) Poggend. Annalen XVIII. 369.

***) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 53.

wodurch es also entschieden ist, dafs diese Säure nicht 5 Atome Wasserstoff enthält, sondern aus $C^4 H^4 O^6$ besteht. Tünnermann *) ist der dritte, der sie analysirte, um seine neue Methode zur Analyse organischer Körper zu prüfen, und nach dieser Analyse besteht die Weinsäure aus $C^4 H^6 O^5$.

Traubensäure, metamorphische Weinsäure.

Dabei habe ich die Säure analysirt **), worüber, wie im Jahresb. 1828, p. 215., angeführt ist, Gay-Lussac einige Versuche angestellt hat. Diese Säure wurde zufälligerweise von einem Weinsäure-Fabrikanten zu Thann in den Vogesen entdeckt, und zuerst von John wissenschaftlich untersucht, der sie als eine eigene Säure bestimmte, womit auch Gay-Lussac's Versuche übereinstimmten. Letzterer gab an, dafs diese Säure fast dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure habe. Da diese Säure, gleich der Weinsäure, aus Weinstein erhalten wird, so wurde sie von Gmelin zur Unterscheidung Traubensäure genannt. Bei der von mir darüber angestellten Analyse ergab es sich, dafs sie absolut dieselbe Sättigungscapacität und Zusammensetzung wie die Weinsäure habe, und sich zu dieser verhalte, wie z. B. aufgelöste Phosphorsäure zu der geglühten. Ich habe sie daher Acidum paratartaricum, metamorphische Weinsäure, genannt. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, und dadurch, dafs sie in krystallisirter Form 2 Atome Wasser enthält, von dem sie beim Verwittern in der Wärme die eine Hälfte verliert, und die andere zurückbehält. Auch darin unterscheidet sie sich von der Weinsäure, dafs sie mit Kali und Natron kein, dem Seignettesalz

*) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. II. 195.

**) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1830. p. 65.

analoges, krystallisirendes Doppelsalz, sondern nur einen dicken, zuletzt zu einer Salzmasse gestehenden Syrup gibt. Zufolge dieses Umstandes läfst sich die metamorphische Weinsäure auch leicht erhalten, wenn man Weinstein mit Natron sättigt, das Seignettesalz herauskrystallisiren läfst, und die Mutterlauge mit einem Bleisalz zersetzt, wodurch die Weinsäuren gefällt, und darauf durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd getrennt werden. Die gröfste Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren bietet das metamorphische Kalksalz dar, welches im Wasser so schwerlöslich ist, dafs die Säure in einer Gypsauflösung nach einiger Zeit eine starke Trübung bewirkt. Aufserdem sind diese Salze durch ihre Krystallform von einander verschieden, obgleich sie im Allgemeinen eine gleiche Anzahl von Wasseratomen aufnehmen.

Chinasäure.

Die Chinasäure, wovon ich die von Henry d. J. und Plisson gemachte Analyse im vorigen Jahresb., p. 186, als offenbar unrichtig anführte, obgleich sie von ihnen als Probe der Vortrefflichkeit ihrer neuen Methode zur Analyse organischer Körper angestellt wurde, ist nun von Liebig *) analysirt worden, der ihr Resultat bis auf nicht weniger als 10 Procent im Kohlenstoffgehalt fehlerhaft fand. Liebig's Analye gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,23	15	46,15
Wasserstoff	6,09	24	5,97
Sauerstoff	47,68	12	47,88.

Henry's u. Plisson's Versuche gründen sich auf die Analyse des chinasauren Kalks, in dem sie

*) Poggendorff's Annal. XXI. 24.

einen bedeutenden Gehalt an Krystallwasser übersehen, welcher Fehler jedoch zum Theil dadurch ausgeglichen wurde, dafs sie die nach der Verbrennung des Salzes zurückbleibende kohlensäurehaltige Kalkerde für reine Kalkerde nahmen. Liebig fand in diesem Salze 28,2 p. C. Krystallwasser, und in wasserfreiem Zustande bestand es aus 12,39 Kalkerde und 87,61 Säure, deren Sättigungscapacität also 3,99 oder $\frac{1}{12}$ ihres Sauerstoffgehalts ist. Es ist bemerkenswerth, dafs die procentische Zusammensetzung dieser Säure nahe mit der der Essigsäure übereinstimmt.

Senfsäure.

Pelouze *) hat angegeben, dafs die von Henry d. J. und Garot beschriebene Senfsäure (Jahresb. 1827, p. 241.) nichts anderes als Schwefelcyanwasserstoffsäure sei. Er vermischte das Decoct von Senfsaamen mit Bleizucker, filtrirte das niedergefallene äpfelsaure Blei ab, fällte das Blei durch Schwefelwasserstoff, und destillirte die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei er Schwefelcyanwasserstoffsäure erhielt, die mit Essigsäure grofse Aehnlichkeit hatte; ein Umstand, der um so weniger Verwunderung erregen wird, da das Destillat die Essigsäure des angewandten Bleizuckers enthalten mufste. Mit Eisensalzen nahm das Destillat eine tief rothe Farbe an. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali vermischt, verwandelte es sich in Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure (?). — Nach Pelouze wird die rothe Farbe durch Oxalsäure, Jodsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure zerstört, nicht aber durch andere Säuren, wenn sie nicht in einem aufserordentlichen Ueberschufs zugesetzt würden. Bei Sättigung der Säure komme jedoch die

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLIV. 214.

Farbe wieder, ausgenommen bei Salpetersäure. Zufolge dieser wenig gründlichen Untersuchung erklärt Pelouze die Senfsäure für aus der Wissenschaft verwiesen und auf Schwefelcyanwasserstoffsäure reducirt. Liest man indessen Henry's und Garot's Versuche über die von ihnen entdeckte Säure, so muſs man erklären, daſs sich entweder Pelouze übereilt, oder jene ihre Angaben erfunden haben. Von Pelouze's Angaben ist keine einzige beweisend; denn die Bildung von Schwefelsäure in seinem Destillat kann vielleicht vom flüchtigen Senföl hergerührt haben, von dem Schwefel einen Bestandtheil ausmacht. Auf der anderen Seite muſs ich auch erwähnen, daſs ich vergeblich versuchte, aus einigen Quart Senföl auch nur eine Spur von Senfsäure darzustellen.

Kahincasäure. Pelletier, Caventou und Francois *) haben die im vorigen Jahresb., p. 218., erwähnte Pflanzensubstanz aus der Wurzel von Chiococca racemosa, das sogenannte Cainanin, näher untersucht, und haben gefunden, daſs es alle Charactere einer schwachen Pflanzensäure besitze, weshalb sie es nun Kahincasäure, Acide cahincique, nennen. Diese Säure erhält man am leichtesten auf die Weise rein, daſs man von der Wurzel ein Alkohol-Extract bereitet, dieses in Wasser löst, filtrirt und unter beständigem Umrühren Kalkmilch zusetzt, bis die Flüssigkeit ihre eigenthümliche Bitterkeit verloren hat. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Säure, mit Kalkerde ein unlösliches basisches Salz zu bilden. (Besser möchte es wohl sein, sie mittelst eines Gemisches von Chlorcalcium und kaustischem Ammoniak niederzuschlagen.) Der Niederschlag wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 296.

durch Kochen mit Oxalsäure und Alkohol zersetzt, aus welchem letzteren sich die Säure beim Erkalten und beim Verdunsten in kleinen, nadelförmigen Krystallen absetzt. Sie ist farblos, ohne Geruch, und schmeckt im ersten Augenblicke nicht, nachher aber sehr unangenehm und bitter. In der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt nicht eher, als bis sie sich verkohlt, gibt dabei ein geringes, glänzendes, krystallinisches Sublimat, welches nicht bitter schmeckt, aber kein Ammoniak. Zur Auflösung bedarf sie 600 Th. Wassers. Alkohol löst sie in weit gröfserer Menge auf, besonders in der Wärme; Aether eben so schwer wie Wasser. Die Auflösungen röthen Lackmuspapier. — Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst und verkohlt. In Salzsäure löst sie sich ebenfalls auf, allein nach wenigen Augenblicken scheidet sich daraus eine gelatinöse, durchsichtige Masse ab. Diese ist nicht mehr bitter, und weder in dieser gelatinirenden Substanz, noch in der Auflösung findet man unzersetzte Kahincasäure. Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, kocht man sie aber zusammen, so entsteht ein gelber bitterer Stoff, aber keine Oxalsäure. Essigsäure löst sie in der Kälte auf, und dunstet wieder ohne Veränderung davon ab; erhitzt man aber, so wird sie braun, und setzt alsdann die gelatinöse Substanz ab. Dagegen verbindet sich diese Säure mit Basen, und gibt mit Kali, Ammoniak, Baryt- und Kalkerde neutrale, nicht krystallisirende Salze. Die letztere bildet damit, wie schon gesagt, ein unlösliches basisches Salz, welches in kochendem Alkohol löslich ist, und sich daraus beim Erkalten in leichten, weifsen, alkalischen Flocken niederschlägt, die man leicht für eine vegetabilische Salzbase halten könnte. Alle kahincasauren Salze schmecken äufserst

bitter, und lassen die Säure fallen, wenn man ihre Auflösung mit einer anderen Säure vermischt. Die eben erwähnten sind alle in Alkohol löslich. — Diese Säure ist von Liebig *) analysirt worden; er fand in der krystallisirten 9 p. C. Wasser, und in 100 Th. trockner Säure 57,38 Kohlenstoff, 7,48 Wasserstoff und 35,14 Sauerstoff. Hiernach beträgt der Sauerstoff des mit der Säure verbundenen Wassers $\frac{1}{4}$, wornach es den Anschein hat, als bestände sie aus $C^8 H^{14} O^4$; eine Bestimmung, die jedoch noch durch die Analyse eines kahincasauren Salzes zu bestätigen ist.

Rocellsäure. Heeren **) hat in Rocella tinctoria eine neue Säure entdeckt, die er *Rocellsäure* nennt. Man erhält dieselbe auf die Weise, dafs man das Moos im getrockneten Zustande mit kaustischem Ammoniak auszieht, die Auflösung mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag gut auswäscht, durch Salzsäure zersetzt, und die Rocellsäure aus dem Ungelösten durch Aether auszieht. Bei freiwilliger Verdunstung erhält man nun die Rocellsäure schneeweifs, in kleinen glänzenden Schuppen, die unter dem Microscop als 4seitige Tafeln erscheinen. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist in kochendheifsem Wasser vollkommen unlöslich, löslich aber in kochendem Alkohol. 1 Th. Säure erfordert 1,81 Th. Alkohol von 0,819; der gröfste Theil des Aufgelösten krystallisirt aber beim Erkalten in kurzen, nadelförmigen Krystallen wieder heraus. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Die Säure schmilzt bei ungefähr + 130°, ohne Wasser abzuge-

*) Privatim mitgetheilt; später gedruckt in Poggend. Annalen. XXI. 33.

**) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 346.

geben, und erstarrt wieder bei 122° zu einer weifsen, krystallinischen Masse. Sie brennt wie ein Fett und mit Fettgeruch. Ihre Sättigungscapacität ist 5,31. *Rocellsaures Kali* krystallisirt wie die Säure in feinen Blättchen. Seine Lösung schäumt wie Seifenwasser, hat aber sonst keine Eigenschaften einer Seifenlösung. *Rocellsaures Ammoniak* schäumt ebenfalls stark, und hinterläfst nach dem Abdampfen eine firnifsartige Masse. Wird die neutrale Lösung in der Wärme mit der Säure gesättigt, so bildet sich ein saures Salz, woraus sich jedoch die Säure sowohl beim Verdünnen als beim Erkalten wieder abscheidet. *Rocellsaure Kalkerde* ist unlöslich und enthält nach dem Trocknen bei + 100° 15,9 p. C. Kalkerde.

Diese Säure ist von Liebig *) analysirt worden, und besteht nach ihm aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	67,940	16	67,05
Wasserstoff	10,756	32	10,95
Sauerstoff	21,304	4	21,94

Nach der Analyse des Kalksalzes berechnet, beträgt ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Liebig bemerkt, dafs, wenn man 17 Atome Kohlenstoff annehme, das berechnete Resultat fast vollkommen mit dem gefundenen übereinstimme, dafs er es aber doch für wahrscheinlicher halte, die Säure bestehe aus $16 C H + 4 O$.

Baldriansäure.

Die Beobachtung von Penz **), dafs das über Baldrianwurzel (Valeriana off.) abdestillirte Wasser sauer sei, veranlafste Grote zu einer näheren Untersuchung, woraus hervorging, dafs diefs von einer

*) Poggend. Annalen. XXI. 31.

**) Brandes Archiv. XXXIII. 160.

eigenthümlichen Säure herrühre, die mit den fetten flüchtigen Säuren nahe verwandt zu sein scheint. Als 18 Pfund destillirten Wassers, von 36 Pfund Wurzel erhalten, mit Kali gesättigt und zu einem Rücktand von 6 Unzen abgedampft wurden, gab dieser, aus einer Retorte mit Schwefelsäure zur Trockne destillirt, ein Destillat, welches aus ungefähr 1 Unze einer ölartigen, farblosen, wasserklaren Flüssigkeit, und einem etwa $4\frac{1}{2}$ Unzen betragenden, sauren Wasser bestand. Diese ölartige Flüssigkeit ist die Baldriansäure, und das saure Wasser eine Auflösung davon.

Ihr Geruch ist sehr stark und reizend, verschieden von dem des Valerianaöls; ihr Geschmack höchst sauer und scharf; auf der Zunge bewirkt sie, wie die Buttersäure, einen weifsen Fleck, von dem sich die Oberhaut bald ablöst. Bei — 19° erstarrt sie zu einer fettartigen Masse. Zur Auflösung braucht sie 16 Th. Wassers; mit Aether und Alkohol läfst sie sich in allen Verhältnissen vermischen. Von Terpenthinöl wird sie nur unbedeutend aufgelöst. Mit den Basen bildet sie eigene Salze; die mit den Alkalien und Erden haben einen eigenen, süfslichen Geschmack, und aus ihrer concentrirten Auflösung wird sie durch concentrirte Säuren in ölartigen Tropfen ausgeschieden. Aufser den stärkeren Mineralsäuren wird sie auch von Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure abgeschieden, aber nicht von Benzoesäure. *Baldriansaures Kali* und *Natron* sind beide stark zerfliefslich. Stark eingekocht, gesteht ihre Auflösung beim Erkalten zu einer kleisterartigen Masse. Das *Barytsalz* trocknet zu einer Salzkruste ohne deutliche Krystallisation ein; erhält sich in trockner Luft. Das *Kalk-* und *Talkerde-Salz* krystallisiren beide nadelförmig und sind

nicht zerfliefslich. Das *Zinksalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Nadeln, beim Abdampfen in Blättchen. Das *Bleisalz* schiefst beim freiwilligen Verdunsten in blättrigen Krystallen an; bis zur Syrupsdicke abgedämpft, wird es nach dem Erkalten zähe wie Terpenthin, und läfst sich in Fäden ziehen. Das *Quecksilberoxydulsalz* ist schwerlöslich und setzt sich aus einer kochendheifs gesättigten Auflösung in kleinen, dem Knallquecksilber ähnlichen Krystallen ab. *Quecksilberoxyd* wird von der Baldriansäure leichter aufgelöst, und wird die Flüssigkeit mit dem Oxyd gekocht und warm filtrirt, so setzt sie ein hellgelbes, pulverförmiges, vermuthlich basisches Salz ab.

Diese Säure ist auch in dem flüchtigen Oel der Valeriana enthalten.

Asparlinsäure.

Henry d. J. und Plisson *) haben die Aspartinsäure analysirt, eine Säure, die sich durch Einwirkung sowohl von Säuren als Salzbasen auf Asparagin bildet, und sie zusammengesetzt gefunden aus 37,725 Kohlenstoff, 5,370 Wasserstoff, 12,041 Stickstoff und 44,864 Sauerstoff. - Sie bemerken, dafs diese Zahlen mit keinem wahrscheinlichen Volumverhältnifs übereinstimmen; allein sie haben weder das Atomgewicht der Säure durch ihre Sättigungscapacität bestimmt, noch einen Wassergehalt in der Säure gesucht, so dafs also aller Grund zu einer Berechnung fehlt, und alle Controlle zur Approximation des Versuches zum richtigen Resultate unmöglich wird; wahrscheinlich fällt die Zusammensetzung bei einer neuen analytischen Untersuchung anders aus.

*) Journal de Pharmacie. XVI. 724.

Vegetabilische Salzbasen. Ihre Analyse.

Liebig *) hat Analysen von mehreren vegetabilischen Salzbasen angestellt, wodurch wir in den Ansichten über ihre Zusammensetzung eine gröfsere Klarheit erlangt haben, als durch die früheren Analysen von Dumas und Pelletier (Jahresb. 1825, p. 171.). Diese letzteren Chemiker hatten bei ihren Versuchen versäumt, das durch die Sättigung der Base mit einer Säure bestimmte Atomgewicht mit dem zu vergleichen, welches aus der unmittelbaren Analyse folgt, woraus auch der Uebelstand hervorging, dafs sie ungleich ausfielen. Allein als sie die mit Schwefelsäure gebildeten Salze analysirten, fanden sie doch das Verhältnifs, dafs entweder der Sauerstoff in der Base und der Säure gleich, oder in der ersteren ein Vielfaches vom Sauerstoff in der letzteren war, und sie liefsen sich nothdürftigerweise so zusammenpaaren, dafs sich ein Atom Säure mit entweder einem oder $1\frac{1}{2}$ Atom Basis vereinigte, wobei sich dennoch niemals eine unveränderliche Relation weder zwischen dem Stickstoff noch dem Sauerstoff der Base zu der von der Basis gesättigten Quantität Säure ergab. In meinem Lehrbuche der Chemie habe ich diese Verhältnisse dargestellt und verweise darauf hin. — Liebig's Analysen dagegen haben diese Schwierigkeiten beseitigt; die Sättigungscapacität der Basen bestimmte er auf die Weise, dafs er die wasserfreie Base in einem Strom von trocknem Chlorwasserstoffsäuregas so lange gelinde erhitzte, als sie noch an Gewicht zunahm; hierbei entwickelte sich kein Wasser. Durch Vergleichung des hieraus abgeleiteten Atomgewichts mit dem aus der Analyse des schwefelsauren Salzes fol-

*) Privatim mitgetheilt; nachher in Poggend. Ann. XXI 13. aufgenommen.

genden, ergab es sich dann, dafs in letzterem einige Atome Wasser, als wesentliche Bestandtheile, enthalten sein mufsten, da sie sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden liefsen; und deren wirkliches Vorhandensein er dadurch bewies, dafs er das Salz mit Kupferoxyd verbrannte und die Menge des erhaltenen Wassers mit der Kohlensäure, so wie sie zuerst vom Salze, und nachher bei der Analyse der Basis für sich erhalten wurde, verglich, und dadurch entdeckte, dafs in den Salzen 2 Atome Wasser auf jedes Atom Schwefelsäure enthalten waren.. Daraus wird ferner ersichtlich, dafs auch die aus Pelletier's und Dumas's Untersuchungen sich ergebende Uebereinstimmung mit gewöhnlicheren Atomverhältnissen, dafs 3 Atome Basis mit 2 At. Schwefelsäure das neutrale Salz ausmachten, trügend war. Dagegen ergibt es sich aus Liebig's Resultaten, dafs die für neutral angesehenen Salze unbedingt aus einem Atom Säure und einem Atom Basis bestehen; und in den 5 von ihm vollständig analysirten Basen fand es sich stets, dafs jedes Atom Basis 2 Atome (d. h. ein Doppelatom) Stickstoff enthielt, woraus folgt, dafs in diesen Salzen das Verhältnifs zwischen der Quantität des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Basis ganz dasselbe wie in den Ammoniaksalzen ist. Hierdurch entsteht von Neuem die Frage, die durch die Analysen der französischen Chemiker widerlegt zu sein schien, ob nicht diese Basen Ammoniak enthalten, auf analoge Weise, wie die Leimzuckersäure oder Weinschwefelsäure Salpetersäure oder Schwefelsäure enthalten. Die positive Beantwortung dieser Frage ist im Augenblick nicht möglich. Liebig ist geneigt, sie mit Nein zu beantworten, aus dem Grunde, weil, wenn in diesen Basen Ammoniak enthalten wäre, dasselbe sich wohl

unbedingt unter den Producten ihrer Zersetzung durch Salpetersäure finden müfste; Liebig fand aber kein Ammoniak in den durch Einwirkung der Salpetersäure auf Strychnin und Brucin erhaltenen Zersetzungs-Producten, wiewohl diese Basen dabei vollständig zerstört wurden. Auf der anderen Seite zeigen seine Versuche, dafs sich die Haloïdsalze dieser Basen in einem solchen Verhältnifs bilden, dafs die mit der Base verbundene Wasserstoffsäure gerade die Quantität Wasserstoff enthält, die zur Bildung von Ammonium, d. h. NH^4, erforderlich ist, im Fall der Stickstoff der Base darin als Ammoniak enthalten wäre; und es ist bemerkenswerth, dafs die von ihm in den schwefelsauren Salzen nachgewiesenen 2 At. Wasser ganz mit dem von Mitscherlich entdeckten Verhältnifs übereinstimmen, dafs in den krystallisirten Sauerstoffsalzen des Ammoniaks 2 Atome Wasser enthalten sind, wodurch sie mit den wasserfreien Kalisalzen isomorph werden. Diese Annäherungen beweisen zwar eigentlich nichts, allein sie dürfen doch auch nicht aus dem Gesicht gelassen werden, da sie vielleicht künftig, im Zusammenhange mit anderen Umständen, zur Entscheidung der Frage führen können.

Tabellarische Aufstellung der Resultate von Liebig's Analysen verschiedener vegetabilischer Salzbasen.

		Morphin.	Narcotin.	Strychnin.	Brucin.	Chinin.	Cinchonin.
Resultat des directen Versuchs.	Kohlenstoff	72,340	65,00	76,43	70,88	75,76	77,81
	Wasserstoff	6,366	5,50	6,70	6,66	7,52	7,37
	Stickstoff	4,995	2,51	5,81	5,07	8,11	8,87
	Sauerstoff	16,299	26,99	11,06	17,39	8,61	5,93
Anzahl von einfachen Atomen.	Kohlenstoff	34		30	32	20	20
	Wasserstoff	36	nicht un-	32	36	24	22
	Stickstoff	2		2	2	2	2
	Sauerstoff	6	tersucht.	3	6	2	1
Darnach berechnetes Resultat.	Kohlenstoff	72,20		77,16	70,96	74,39	78,67
	Wasserstoff	6,21		6,72	6,50	7,25	7,06
	Stickstoff	4,92		5,95	5,14	8,62	9,11
	Sauerstoff	16,66		10,11	17,40	9,74	5,16
Ein Atom wiegt		3600,33		2969,82	3447,67	2055,54	1942,05

Vergleicht man in dieser Tabelle die Analysen vom Chinin und Cinchonin mit einander, so ist man von der grofsen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ihres Radicals überrascht, indem das Cinchonin nur 2 Atome Wasserstoff weniger hält als das Chinin, und in dem berechneten Resultat sich ungefähr 0,86 p. C. Kohlenstoff zuviel und ½ p. C. Wasserstoff zu wenig gegen die durch die Analyse gefundene Menge findet. Nimmt man an, diese Basen haben dasselbe Radical, aber in dem Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, so wird die Anzahl der Wasserstoffatome im ersteren wie im letzteren 24, und das berechnete Resultat für das Cinchonin nähert sich alsdann noch mehr dem gefundenen, nähmlich 78,175 Kohlenstoff, 7,658 Wasserstoff, 9,053 Stickstoff und 5,114 Sauerstoff. — Die grofse Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften und Verhältnissen dieser Basen scheint diese Vermuthung zu rechtfertigen. Jedoch möchte zu erinnern sein, dafs die Analogie mit höheren Oxyden desselben Radicals in der unorganischen Natur hier in so fern mangelt, als die Säure - Atome in Salzen unorganischer Basen sich mit den Sauerstoffatomen in der Base multipliciren. Hier dagegen bleibt das Verhältnifs der Säure zum Radical, d. h. zum Stickstoff darin, unverändert, was wohl auch auf einen Ammoniakgehalt in der Base deuten könnte. Wollte man dagegen von der Formel für das Chinin 2 Atome Wasserstoff wegnehmen, so würde man erhalten: Kohlenstoff 74,8, Wasserstoff 6,7, Stickstoff 8,7 und Sauerstoff 9,8, was für den Wasserstoff die unwahrscheinliche Abweichung von 0,8 eines Procents von der gefundenen Quantität ausmachen würde. Bemerkenswerth ist es auch, dafs Strychnin und Brucin, die in dem

Genus Strychnos zusammen vorkommen, sich dem Verhältnifs nähern; dafs darin ein und dasselbe Radical mit Sauerstoff verbunden wäre, welcher letztere im Brucin doppelt so viel betrüge als im Strychnin; jedoch werden die Resultate einer Berechnung, welche für die Zusammensetzung des Strychnins das Radical des Brucins zu Grunde legt, von dem gefundenen Resultat mehr abweichend, als für Beobachtungsfehler anzunehmen wäre.

Preisfrage über eine Entdeckungs- u. Trennungs-Methode derselben.

La societé de Pharmacie zu Paris hatte für das Jahr 1829—1830 eine Preisfrage folgenden Inhalts ausgesetzt: „eine Reihe von Characteren zu bestimmen, durch welche die vegetabilischen Salzbasen sowohl von einander, als von anderen organischen Körpern erkenntlich und mit einer solchen Zuverlässigkeit unterschieden werden können, dafs sie in gerichtlich-medicinischen Fällen anwendbar seien."

Es hatten sich zwei um den Preis beworben, Donné und Merck *). Die Schriften wurden von Serullas, Bussy, Guibourt, Henry d. J. und Lecanu beurtheilt, welcher letztere den Bericht darüber machte. Donné gründete seine Probe auf zwei Punkte; erstlich, einen Tropfen von der Auflösung der zu untersuchenden Basis zu nehmen, ihn auf einer Glasscheibe verdunsten zu lassen, und alsdann die zurückgebliebene Substanz unter dem zusammengesetzten Microscop zu betrachten, deren verschiedene Krystallisation und Art in fester Form zurückzubleiben, hinreichende Anleitung zur Erkennung der Basis geben solle; und zweitens, sie mit Jodgas und Bromgas in Berührung kommen zu lassen, und aus der ungleichen Beschaffenheit der entstandenen Farbe die Natur der Basis, mit der man

*) Journal de Pharmacie. XVI. 372.

es zu thun hat, zu beurtheilen, wie schon früher Donné angegeben hatte (Jahresb. 1830, p. 214.). Die mit der Prüfung beauftragte Commission, obgleich sie der in Donné's Arbeiten enthaltenen zahlreichen Thatsachen vortheilhaft erwähnt, fand doch, bei Wiederholung der hauptsächlichsten derselben, so abweichende Resultate, dafs sie Donne's Unterscheidungsmethode nicht für annehmbar erklären konnte.

Merck war weit gründlicher zu Werke gegangen, wiewohl auch seine Bemühungen, nach dem Urtheile der Commission, nicht die volle Zuverlässigkeit in den Vorschriften erlangt haben, die für eine juridische Gewifsheit nothwendig erforderlich und für eine Belohnung Bedingung waren. Inzwischen hat er die schärfsten Unterscheidungszeichen der am meisten vorkommenden vegetabilischen Salzbasen gesammelt und zusammengestellt, und hat gezeigt, wie sie, vermittelst verschiedener Auflösungsmittel, getrennt werden können; indem er dabei zugleich manches früher Unbekannte entdeckte, wie z. B. dafs Strychnin in wasserfreiem Alkohol unlöslich, und dadurch von Brucin, welches sich darin auflöst, mit Genauigkeit trennbar ist. Um aus einem Magen-Inhalt diese Basen zu sammeln, versetzt er ihn mit concentrirter Essigsäure, verdunstet im Wasserbad zur Trockne, und löst das essigsaure Salz, vermittelst Alkohols, auf, worauf er zur Syrupsdicke verdunstet. Indem er nun diese Masse mit etwas Ammoniak behandelt, wird die Basis abgeschieden, aber verunreinigt durch organische Materien. Sie wird wieder in Essigsäure aufgelöst und kann mit Blutlaugenkohle gereinigt werden, worauf alsdann die Reactionen mit gröfserer Sicherheit gemacht werden können. Endlich hat Merck auch darüber Vor-

schriften gegeben, wie in einem Gemenge von mehreren vegetabilischen Basen die einzelnen zu unterscheiden sind. — Meiner Meinung nach hat die Commission den Werth dieser Abhandlung dadurch herabgesetzt, daſs sie ihr dieselbe Aufmunterungs-Medaille, wie Donné's Arbeit, zuerkannt hat, und ich halte Merck's Arbeit für ein kostbares Hülfsmittel für denjenigen, der in die Nothwendigkeit kommt, in gerichtlich-medicinischer Hinsicht über diesen Gegenstand Untersuchungen anzustellen *).

Scharfe Reaction auf veget. Salzbasen.

Serullas **) hat gezeigt, daſs Jodsäure ein sehr gutes Reagens auf vegetabilische Salzbasen ist. Sie bildet damit neutrale Salze, die in Wasser ziemlich löslich und daraus krystallisirt zu erhalten sind; die aber, wenn Jodsäure im Ueberschuſs hinzukommt, ein saures Salz fallen lassen, selbst wenn das Gewicht der Flüssigkeit das mehrere 1000fache der Base beträgt. Dieſs ist besonders mit den Chinabasen der Fall. Der Niederschlag einiger anderer zeigt sich nicht in ganz so verdünnten Auflösungen. Dieser Niederschlag kann auch in sauren Auflösungen, in Alkohol etc. bewirkt werden, denn die Affinität der Jodsäure, saure Salze zu bilden, übertrifft selbst die Affinität dieser Basen zur Schwefelsäure. Als Reagens kann man sich daher einer Auflösung von Chlorjod mit Chlor im Maximum bedienen. Diese Niederschläge detoniren beim Erhitzen mit Explosion, und selbst ist dieſs der Fall gewesen, als man versuchte, sie mit einem harten Gegenstand

---

*) Diese Abhandlung soll, ihrem ganzen Umfang nach, im Bd. XX. von Trommsdorff's neuem Journal der Pharmacie enthalten sein, welches Journal die Akademie der Wissenschaften nicht besitzt.

**) Annales de Ch. et de Ph. XXXV. 68.

von dem Glase, worauf sie safsen, abzulösen. Mit den neutralen jodsauren Salzen dagegen ist diefs nicht der Fall; diese zersetzen sich beim Erhitzen mit Geräusch und Hinterlassung von Kohle. Die sauren hinterlassen keinen Rückstand und detoniren beim Erhitzen auf Papier bei einer kaum bis zu + 120° gehenden Temperatur.

Strychnin. Behandelt man, nach Henry d. J. *), gepulverte Krähenaugen mit Alkohol und Schwefelsäure (auf 2½ Pfund 40 bis 50 Grammen, — oder Gran? in der Abhandlung steht blofs Gr. — und 2 bis 2½ Quart Alkohol von 0,86) im Wasserbad, so kann man aus der erhaltenen Lösung, nachdem man diese Behandlung mit frischen Mengen wiederholt hat, den gröfsten Theil des Farbstoffs durch pulverförmigen ungelöschten Kalk niederschlagen, indem man diesen in solcher Menge zusetzt, dafs die Säure gesättigt wird, und ein Ueberschufs zur Aufnahme des Farbstoffs vorhanden ist; ohne dafs man hierbei zugleich die Basen niederschlägt, die nun auf die gewöhnliche Weise leichter rein zu erhalten sind.

Der von Merck beobachteten Unlöslichkeit des Strychnins in wasserfreiem Alkohol, und der dadurch möglichen Scheidung von anderen Basen, habe ich schon Erwähnung gethan. Die mit der Untersuchung seiner Arbeit beauftragte Commission gibt an, dafs die Strychninsalze in der Kälte von Jodkalium gefällt werden, und dafs das jodwasserstoffsaure Strychnin in kochendem Wasser etwas auflöslich, und daraus in nadelförmigen Krystallen zu erhalten ist.

Nach Serullas **) gibt reines Strychnin, mit einer Auflösung von Jodsäure gelinde erhitzt, eine

*) Journal de Pharm. XVI. 752.

**) Journal de Chimie medic. VI. 513.

weinrothe Auflösung, welche beim freiwilligen Verdunsten lange Nadeln absetzt, die rosenfarben aussehen, aber beim Waschen mit Wasser farblos werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich und wird beim Kochen zersetzt. In Auflösung färbt sich das chlorsaure Strychnin ebenfalls roth, und krystallisirt in feinen, kurzen, zu Rosetten gruppirten Nadeln.

Hünefeld *) hat eine Methode angegeben, Strychnin und Morphin von einander zu unterscheiden, darin bestehend, dafs man die mit etwas Salpetersäure versetzte Salzbase sehr gelinde erhitzt, so dafs die rothe Farbe in die gelbe übergeht, und nun, so wie die Flüssigkeit eine tiefe Malagafarbe annimmt, allmählig in kleinen Antheilen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zutropft, wodurch bei Strychnin die rothe Farbe wieder zum Vorschein kommt, bei Morphin aber nicht. Zuweilen wird sie violett, bis blau. Diese Erscheinung findet nicht eher statt, als bis das Strychnin anfängt, von der Säure zersetzt zu werden. Als Factum ist diefs interessant, aber als Unterscheidungszeichen von Morphin betrachtet, so ist das Verhalten des letzteren zu Jodsäure und Stärke, oder zu Eisenoxydsalzen leichter auszumitteln.

Brucin.

Serullas **) hat das jodsaure und chlorsaure Brucin beschrieben. Ersteres färbt sich roth und krystallisirt nicht. Bekommt man Krystalle, so rühren sie von etwas jodsaurer Kalkerde her, von kleinen Mengen dieser Erde im Brucin. Das chlorsaure Brucin färbt sich ebenfalls roth, krystallisirt aber leicht in rhomboëdrischen Krystallen, die roth

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 435.

**) Journ. de Ch. med. VI. 514. 518.

aussehen, sich aber mit Wasser farblos waschen lassen. Es ist viel schwerlöslicher, als das Strychninsalz.

Morphin. Liebig *) hat gefunden, dafs das Morphin Krystallwasser enthält, welches beim Erhitzen entweicht, indem die vorher klaren Krystalle undurchsichtig, weifs werden. Es beträgt $6\frac{1}{3}$ p. C. vom Gewicht der Krystalle, was auf 1 Atom Morphin 2 At. Wasser ausmacht.

Das schwefelsaure Morphin enthält, nach seinen Versuchen, 6 Atome Wasser, wovon 4, die 9,63 p. C. vom Gewicht des Salzes ausmachen, beim Erhitzen bis zu + 100° — 120° entweichen, aber wieder sehr schnell vom Salz aus der Luft aufgenommen werden. Die andern beiden Atome betragen 4,66 p. C., und lassen sich nicht ohne Zerstörung des Salzes abscheiden. In 100 Th. besteht das Salz aus 14,29 Wasser und 85,71 wasserfreiem Salz, worin 10,33 Schwefelsäure und 75,38 Th. Morphin enthalten sind.

Serullas **) hat gezeigt, dafs Jodsäure und Morphin sich gegenseitig zersetzen, indem Jod frei wird, und die Flüssigkeit sich davon färbt und den Geruch darnach annimmt. Diese Reaction ist so empfindlich, dafs sie bemerkbar wird, wenn 1 Gran Morphin in 7000 Gran Wasser aufgelöst oder damit gemengt ist. Sie findet auch eben so gut mit dem essigsauren Morphin statt. Um die Reaction zu machen, reibt man die Probe mit ein wenig Stärkekleister zusammen, und setzt dann Jodsäure hinzu, wodurch die Masse blau wird. Man kann sich dieser Probe auch beim Opium bedienen, indem ein

---

*) Poggend. Annalen. XXI. 16.

**) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. 211.

Tropfen Opiumtinctur, mit Stärkekleister versetzt, bei Zumischung von Jodsäure blau wird. Keine der anderen bis jetzt versuchten vegetabilischen Salzbasen besitzt diese Eigenschaft. Das Morphin wird dabei zersetzt, ohne dafs sich ein Gas entwickelt, und ohne andere sichtbare Veränderung, als dafs Jod frei wird. Läfst man die braune Flüssigkeit an der Luft stehen, so geht das Jod weg und es bleibt eine gelbe Flüssigkeit, worin ein gelber Niederschlag, dessen Menge bei fernerer freiwilliger Verdunstung zunimmt, und der ein krystallinisches Pulver bildet. Beim Erhitzen bis zu + 125° bis 130° brennt dieser gelbe Körper mit einer gelinden Explosion ab. Von Wasser wird er rosafarben. Schweflige Säure scheidet daraus Jod ab, Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf. — Es wäre wohl möglich, dafs dieser Körper von analoger Beschaffenheit wie Welter's Bitter (Kohlenstickstoffsäure) wäre, und dafs Jodsäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben darin dieselbe Rolle wie die Salpetersäure in der Kohlenstickstoffsäure spielte.

Dagegen läfst sich, nach Serullas *), das Morphin mit Chlorsäure vereinigen, und bildet damit ein in regelmäfsigen Prismen krystallisirtes Salz. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, nicht roth. Bei gelinder Hitze wird es rasch zersetzt, unter Aufblähung und Verkohlung.

Mit Jodkalium geben die Morphinsalze einen schwerlöslichen Niederschlag **).

Nach Blondeau ***) soll Opium, wenn man es vor der Ausziehung des Morphins in Gährung

---

*) Journal de Chimie med. VI. 517.

**) Journal de Pharm. XVI. 385.

***) Journal de Chimie med. VI. 97.

versetzt, mehr und reineres Morphin liefern, als nach der gewöhnlichen Methode, und sich die Ausbeute nach diesem Verfahren zu der des letzteren ungefähr wie 8 : 5 verhalten. Ein Kilogramm Opium wird mit 2 Kilogr. Wasser, 100 Grammen Honig und 60 Gr. Hefe angerührt, und eine Woche lang in einer Temperatur von + 20° bis 25° stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat die Masse ausgegohren, man filtrirt, wäscht den Rückstand etwas aus und prefst ihn, und fällt die Flüssigkeit mit Ammoniak. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und getrocknet, und darauf mit Wasser ausgezogen, welches mit ein wenig Salzsäure sauer gemacht ist. Wenn dieses, ohne dafs alle Säure gesättigt ist, nichts mehr auflöst, verdunstet man es, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Sie besteht aus salzsaurem Morphin, welches man ausprefst und mit ein wenig kaltem Wasser abwäscht, worauf man es wieder in Wasser auflöst und mit Blutlaugenkohle kocht, wodurch es farblos erhalten wird. Aus diesem Salz wird alsdann das Morphin durch Ammoniak gefällt. Robiquet und Guibourt *) haben diese Angabe durch Versuche bestätigt gefunden.

Chinin und Cinchonin.

Vor einiger Zeit suchte Sertürner darzuthun, dafs in der Chinarinde noch eine Salzbase enthalten sei, die eine stärker fiebervertreibende Kraft habe, als die vorher bekannten, und die er Chinoïdin nannte. Sie sollte, an Schwefelsäure gebunden, in der Mutterlauge enthalten sein, woraus die gewöhnlichen Chinasalze angeschossen sind, und die nicht weiter zum Krystallisiren zu bringen ist. Diese Angabe hat mehrere Versuche veranlafst, aus deren Schlufs-

*) Journal de Pharm. XVI. 84.

...resultat hervorging, dafs diese Mutterlauge ...h viel von den Chinabasen enthalte, aber in ...n Zustande, der ihrer Krystallisation hinderlich ... Henry d. J. und Delondres *) haben dar... eine Menge von Versuchen angestellt, aus de... hervorgeht, dafs die schwefelsauren Basen darin, ... einer Pflanzenmaterie von harzartiger Natur ver...den, enthalten seien, welche den Verbindungen ... Basen mit Säuren folge, und mit ihnen auch ge... werde. Sie fanden jedoch, dafs eine Portion ...r Materie abscheidbar und für sich zu erhalten ..., wenn die damit verbundene Base in Schwefel...e aufgelöst, und mit überschüssigem kaustischen ... gefällt werde, welches sich alsdann einer Por... der harzigen Materie bemächtige, und woraus ..., durch Sättigung des Kali's mit einer Säure, ... beim Abdampfen in Gestalt einer dunklen, bit...schmeckenden, in Alkohol löslichen Masse ab...., die, zu reinem Chinasalz gemischt, sein ...allisations-Vermögen bedeutend vermindert. — ... Basen davon in reinem Zustande abzuscheiden, ...ten drei Methoden: 1) Ausfällung mit neutra... oxalsauren Ammoniak; 2) Ausfällung mit Jod..., wodurch schwerlösliches jodwasserstoffsaures ... und Cinchonin entsteht; und 3) Fällung mit ...pfelinfusion und Zersetzung des Niederschlags ... Bleizucker. Eine von Vaillant d. Ä. ange...ene Methode glückte ebenfalls gut: Man schmilzt ... harzhaltige Base mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Terpen... zusammen, und zieht alsdann die Base mit ver...nter Salzsäure aus, worauf man die Auflösung ... Blutlaugenkohle behandelt. Um sie aber recht

*) Journal de Pharm. XVI. 144.; daraus im Jahrb. d. Ch. ... Ph. 1830. III. 242.

rein zu bekommen, mufs man sie wieder niederschlagen, und noch einmal mit Terpenthin schmelzen. Thonerdehydrat, Zinnoxydul, Bleioxyd und Bleiessig wurden vergebens versucht. Guiburt *) fand, dafs, wenn man 1 Th. Mutterlauge von 1,14 spec. Gew. mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ einer Kochsalz-Lösung von ebenfalls 1,14 spec. Gew. vermischt, und 10 Minuten lang unter beständigem Umrühren kocht, ein Coagulum entsteht, von welchem sich eine farblose Auflösung abgiefsen läfst. Das Coagulum wird noch einige Mal mit frischer Salzlösung gekocht, und aus diesen Flüssigkeiten schlägt dann Ammoniak die Salzbasen farblos nieder. Das Coagulum ist in Wasser löslich. Es wird aufgelöst und in kleinen Antheilen mit der filtrirten salzhaltigen, ammoniakalischen Flüssigkeit vermischt, bis die freie Säure in der harzartigen Masse neutralisirt ist, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, von dem eine klare, fast farblose Flüssigkeit abfiltrirt, welche man mit dem übrigen Salzwasser, und, wenn es nöthig ist, mit noch zugesetztem Ammoniak niederschlägt. Die gefällte Chinabase enthält gewöhnlich sehr viel aus der zur Reinigung angewandten Knochenkohle herrührenden phosphorsauren Kalk, von dem sie durch Auflösen in Alkohol zu reinigen ist. In dem Rückstand dieser Mutterlauge ist nur Cinchonin und kein Chinin. Der bei der zweiten Operation erhaltene braune Niederschlag wird zwar nicht mehr vollständig von Wasser aufgelöst, kann aber noch einmal mit Gewinn auf gleiche Weise mit dem ammoniakhaltigen Wasser behandelt werden.

Durch Sättigung von trocknem Cinchonin und

*) Journal de Ch. med. VI. 353.

Chinin mit trocknem Salzsäuregas fand Liebig *), dafs die von diesen Basen mit Schwefelsäure gebildeten Salze, die wir seither saure nannten, in ihrem Sättigungsverhältnifs dem chlorwasserstoffsauren Salz entsprechen, und also die neutralen schwefelsauren Salze dieser Basen sind, während dagegen die früher sogenannten neutralen auf 1 At. Säure 2 Atome Basis enthalten, und also basische sind. — Er fand, dafs das in diesem Sinne basische schwefelsaure Chininsalz, bei + 100° fatiscirt, aus 85,83 Chinin, 10,00 Schwefelsäure und 4,17 Wasser besteht, welches letztere ohne Zerstörung des Salzes nicht zu entfernen ist.

Winckler **) hat das phosphorsaure Chinin als ein sehr schwerlösliches Salz beschrieben; man erhalte es durch Fällung von phosphorsaurem Ammoniak mit salzsaurem oder mit in der eben erwähnten Bedeutung neutralem schwefelsauren Chinin. — Dieses Salz wurde sonst für in Wasser ziemlich leicht löslich gehalten. Nach Winckler ist es ein blendend weifses, krystallinisches Pulver, welches 400 Th. kalten und 140 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedarf. Aus dieser Auflösung krystallisirt es in feinen glänzenden Nadeln, und beim freiwilligen Verdunsten in rechtwinkligen Prismen. Es ist in Essigsäure, in allen stärkeren Säuren und in einigen Salzlösungen löslich. Er fand es aus 87 Chinin und 13 Phosphorsäure, ohne Wasser, zusammengesetzt.

Nach Serullas ***) vereinigt sich sowohl Jodsäure als Chlorsäure mit Chinin und Cinchonin, und

*) Poggend. Annalen, XXI. 26.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 260., XXXV. 298.

***) Journal de Ch. med. VI. 518.

beide bilden mit ihnen in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirende Salze, die sich bei gelindem Erhitzen leicht zersetzen und Kohle hinterlassen.

Winckler *) hat das im vorigen Jahresb., p. 192., von Caillot angegebene Verhalten, daſs sich das Quecksilberchlorid mit Salzen von vegetabilischen Salzbasen zu Doppelsalzen verbinde, durch einige Versuche bestätigt gefunden. Er fällte salzsaures Chinin mit Quecksilberchlorid und analysirte den Niederschlag, wobei er 70,5 salzsaures Chinin und 29,5 Quecksilberchlorid bekam. Der Chlorgehalt ist in beiden gleich. Caillot fand ein anderes Verhältniſs = 60,43 : 39,57. Winckler fand, daſs, wenn nach Ausfällung dieses Salzes die Flüssigkeit mit Jodkalium vermischt wurde, ein neuer Niederschlag entstand, den er als eine Verbindung von Quecksilberjodid mit salzsaurem Chinin betrachtet. Die Existenz dieser Verbindungen, meint Winckler, spreche ganz besonders zu Gunsten der von Bonsdorff'schen Ansicht, nach welcher das Quecksilberchlorid eine Säure, und das salzsaure Chinin eine Basis (?) ist, weshalb er die Verbindung chlorquecksilbersaures salzsaures Chinin nennt. — Die Arten zu sehen sind sehr verschieden. Mir scheint diese basische Natur des Chinins, nachdem seine alkalischen Eigenschaften durch Salzsäure neutralisirt sind, ein schwieriges Problem zu sein.

Veratrin. Serullas **) hat gezeigt, daſs jodsaures und chlorsaures Veratrin nicht krystallisiren, sondern zu bernsteingelben, gummiartigen Massen eintrocknen.

Corydalin. Peschier ***) hat das Corydalin einer Prü-

*) Buchner's Repert. XXXV. 57.

**) Journal de Ch. med. VI. 514. 519.

***) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 404.

fung unterworfen und Wackenröder's Resultate bestätigt gefunden. Letzterem gelang es nicht, von dieser Base ein salpetersaures Salz darzustellen, da sie von der Säure zersetzt wird; Peschier indessen erhielt es sehr leicht durch Fällung von vollkommen neutralem schwefelsauren Corydalin mit salpetersaurem Baryt; es bildete prismatische Krystalle, und wurde, wie es häufig mit den Salzen dieser Basis geschieht, nach zu starkem Abdampfen harzartig.

Auch aus Fumaria officinalis will Peschier eine eigene Basis ausgezogen haben, die in Wasser und in Alkohol löslich und in Aether nicht löslich sei, und von Galläpfelinfusion nicht gefällt werde. Diese Angabe scheint noch einer Bestätigung zu bedürfen.

Auch will Peschier in Fumaria officinalis eine eigene Säure gefunden haben. Da diese Pflanze sehr allgemein und dazu noch ein gewöhnliches Arzneimittel ist, so dürfen wir wohl hoffen, daſs Peschier diese bis jetzt nur halb gemachten Entdeckungen vollende.

Buxin.

Fauré *) hat im Buxbaum eine neue Salzbasis entdeckt, die er Buxin nennt. Sie ist in allen Theilen der Pflanze enthalten, am meisten aber in der Rinde, die davon 4 Gran auf die Unze gab. Um sie ausziehen, löst man das Alkohol-Extract von der Rinde in Wasser auf, kocht mit Talkerde, wäscht aus, trocknet und löst in kochendem Alkohol, welcher nach dem Verdunsten eine durchsichtige, rothbraune Masse hinterläſst, die ihre Farbe hartnäckig beibehält, aber doch durch Behandlung

*) Journal de Pharm. XVI. 428. Daraus im Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 458.

mit Blutlaugenkohle farblos zu erhalten ist. Diese ist das Buxin. Es krystallisirt nicht, schmeckt bitter, aber nicht scharf, bläut ein geröthetes Lackmuspapier, ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in kochendem löslich, sehr löslich in Alkohol und wenig in Aether. Von Alkali wird es nicht aufgelöst; von Salpetersäure wird es zersetzt. Seine Salze schmecken bitterer, als das Buxin selbst; von Alkalien wird es daraus als eine gelatinöse Masse niedergeschlagen. Das schwefelsaure Salz bildet warzenförmige Krystalle.

Stärke.

Bourlet *), einem Stärkefabrikant zu Paris, ist es gelungen, aus in Frankreich gewachsenen Eicheln eine Stärke zu gewinnen, die ohne alle Bitterkeit ist; auch sind die davon bereiteten Gerichte vollkommen so schmackhaft, wie die von Kartoffelstärke, riechen aber etwas nach Eicheln. Ueber die Zuträglichkeit dieses Nahrungsmittels hat das Ministerium das Urtheil der Academie de medicine verlangt, die antwortete, dafs es ohne allen Nachtheil anwendbar sei. — Der Gebrauch dieses Nahrungsmittels sollte noch weniger bei uns (in Schweden) versäumt werden.

Pollen.

Macaire Prinsep **) hat das Pollen der Ceder analysirt. Es ist gelb, pulverförmig, geschmack- und geruchlos, und verbrennt in der Lichtflamme nicht so gut wie Lycopodium. Es enthält äpfelsaures und schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Kieselerde, Zucker, Gummi, gelbes Harz und eine stärkeartige unlösliche Substanz. Weder dieses Pollen noch das Lycopodium gab bei der Analyse Stickstoff, sondern nur:

*) Journal de Ch. med. VI. 603.

**) Journal of Science. April to Juny, 1830. p. 423.

	Cedernpollen.	Lycopodium.
Kohlenstoff	40,0	52,2
Sauerstoff	48,3	39,2
Wasserstoff	11,7	8,6

Diefs stimmt nicht mit den älteren Angaben überein, nach denen das Pollen aus Lycopodium mit Kali Ammoniak entwickelt, und beim Faulen im feuchten Zustande wie alter Käse riecht.

Winckler *) hat das Lycopodium untersucht und findet es, gleich der Stärke, von einer unlöslichen Hülse umgeben, die durch Reiben auf einem Reibsteine zerstört werden könne, worauf Wasser die löslichen Bestandtheile leichter ausziehe, welche 12½ p. C. betragen. Nach dem Verdunsten hinterläfst das Wasser eine hellgelbe, glänzende, spröde Masse, die sowohl in kaltem als warmen Wasser leicht auflöslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich ist. Eine concentrirte Auflösung davon wird von Jodtinctur gefällt, welche dieser Substanz eine Orangefarbe ertheilt. Wird das in kaltem Wasser nicht lösliche Lycopodium mit Wasser gekocht, so erhält man eine Auflösung, die zwar nicht kleisterartig ist, die aber mit Jod blau wird, und also Stärke enthält.

Verseifung u. Zusammensetzung fetter Oele.

Gusserow **) hat eine Reihe von Untersuchungen über fette Oele und ihre Verseifung angestellt, wodurch er im Ganzen Chevreul's Resultate bestätigte, jedoch auch verschiedene Beiträge und nähere Bestimmungen lieferte. Als die beste Art, aus einem Oel Elain und Stearin abzuscheiden, findet Gusserow das Pressen zwischen erneueten Lagen von Löschpapier, bei einer dem Erstarrungspunkt

*) Buchner's Repert. XXXIV. 58.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. I. 69 u. 219.

des Elains nahe liegenden Temperatur; welche Temperatur aber, zur Erlangung eines zuverlässigen Resultats, bekannt sein muſs. Er fand z. B., daſs Mandelöl nur eine Art von Fett enthält, welches bei — 10° erstarrt; wird es bei dieser Temperatur gepreſst, indem Papier und Presse ebenfalls dieselbe Temperatur haben, so erhält man kein leichter schmelzbares Fett daraus. Auch Mohnöl und Leinöl scheinen nur aus einer Art von Fett zu bestehen. Seine Scheidungsmethoden für die durch die Verseifung gebildeten Stoffe, scheinen eine schärfere Scheidung zu gestatten, als die von Chevreul. Um z. B. den Oelzucker zu bekommen, saponificirte er mit Natron, welches in nicht bemerkenswerthem Ueberschuſs zugesetzt wurde, und fällte aus der Flüssigkeit die Verbindung mit einer Kochsalzlösung. Der Niederschlag wurde ebenfalls mit Kochsalzlösung gewaschen, und die erhaltenen Lösungen im Wasserbad zur Trockne verdunstet, worauf der Oelzucker mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde. Die Natron-Verbindung der fetten Säuren wurde durch Salzsäure zersetzt, und da sie nicht vollkommen gestanden, wurden die letzten Antheile mit Aether von der Flüssigkeit abgenommen. Zur Scheidung der fetten Säuren wurden sie durch doppelte Zersetzung in neutrale Bleisalze verwandelt. Kalter Aether löst das ölsaure Bleioxyd auf, und läſst das margarin- und talgsaure zurück, und zwar mit einer solchen Schärfe, daſs, wenn diese Säuren in bekannter relativer Menge mit einander vermischt und mit Bleioxyd verbunden wurden, jede in ihrer richtigen Menge wiederbekommen wurde. Allein diese Behandlung mit Aether muſs kalt geschehen und so lange fortgesetzt werden, als der Aether nach dem Verdunsten noch etwas zurück-

läſst. Die erhaltene Margarinsäure erstarrte stets zwischen + 58,7 und 60°, und nicht bei + 60°, wie Chevreul fand. Dagegen erstarrte die Oelsäure noch nicht bei — 6°. Bei der Talgsäure und Margarinsäure glückte es ihm nicht, ein eben so genaues Scheidungsmittel aufzufinden. In Betreff der Zahlen für die Quantitäten von Stearin und Elain, und die relative Menge der Seifenbildungs-Producte muſs ich auf die Abhandlung verweisen, und führe hier nur Einiges über die theoretischen Betrachtungen an, die mit Gusserow's Arbeit im Zusammenhang stehen. Die Zusammensetzung des Oelzuckers bestimmt er folgendermaaſsen: Chevreul hatte gefunden, daſs eine Lösung davon, im luftleeren Raum über Schwefelsäure bis zu einem spec. Gew. von 1,27 concentrirt, worüber hinaus es selbst in Monaten nicht wieder zunahm, bestehe aus:

	Chevreul's Analyse.	Atome.	Rechnung.
Kohlenstoff	40,071	3	39,6
Sauerstoff	51,004	3	51,8
Wasserstoff	8,925	8	8,6

Allein hier ist auch das nicht zur Zusammensetzung gehörende Wasser mit einbegriffen, und wenn man es nach der Gewichtszunahme bestimmt, welche die Seifenbildungsproducte im Vergleich mit dem Gewicht des angewandten Oeles zeigen, so sind bei dem Oelzucker, nach einer Mittelzahl von 4, jedoch ziemlich abweichenden Versuchen, 18,58 p. C. seines Gewichts als Wasser zu rechnen, was wiederum so nahe 1 At. Wasser ausmacht, daſs dieses auf 100 Th. Oelzucker 19,42 wiegt. Die wirkliche Zusammensetzung des Oelzuckers läſst sich dann durch 3 C H + 2 O repräsentiren. — Um sich nun eine Vorstellung von dem Vorgange bei der Verseifung zu machen, nimmt Gusserow an, wie schon

Chevreul vorschlug, dafs die fetten Säuren nicht als wasserhaltige Säuren, sondern als Wasserstoffsäuren zu betrachten seien, die im Fette nicht als solche enthalten wären, sondern mit welchen, statt des Wasserstoffes, eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff, CH, verbunden wäre, analog z. B. der Zusammensetzung der Aetherarten. Bei der Verwandlung der Fette in Seife, vermittelst einer Base, vereinige sich der Sauerstoff der letzteren mit dem Kohlenwasserstoff zu Oelzucker, und das Radical der Wasserstoffsäure mit dem Metall, nach welcher Ansicht daher die neuen Salze, z. B. Margarinblei, Elainblei, und nicht margarinsaures Bleioxyd, ölsaures Bleioxyd genannt werden müfsten. Es ist ziemlich leicht einzusehen, wie diese Ansicht künftig einmal zu einer wahrscheinlichen Erklärungsweise der Zusammensetzung fetter Körper dienlich sein werde; allein hierzu müfsten die Analysen hinreichend wiederholt und nicht blofse Annäherungen sein. Uebrigens klingt es sonderbar genug, Wasserstoffsäuren anzunehmen, die Sauerstoff enthalten, wenn man nicht von dem Gesichtspunkte ausgeht, dafs alle wasserstoffhaltigen Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden können, in welchem Falle Gusserow's Ansicht, wenn sie richtig wäre, auch durchgeführt werden könnte, wenn die fetten Säuren, wie man es wirklich findet, den wasserhaltigen Sauerstoffsäuren analog betrachtet würden. — In einem späteren Theil hat Gusserow durch Berechnungen darzulegen gesucht, dafs die Zahlenresultate der Versuche mit dieser theoretischen Ansicht übereinstimmen. Nach dieser kann die Saponification nicht statt finden, ohne dafs Wasser gegenwärtig ist, welches zersetzt wird. Inzwischen ist es bekannt, dafs sie mit blofsem Baumöl und Bleioxyd statt fin-

det; allein für diesen Fall sucht Gusserow zu zeigen, dafs man dabei keinen Oelzucker bekomme, sondern dafs statt dessen Essigsäure gebildet werde. Jedoch ist es ganz klar, wie diese Essigsäurebildung der theoretischen Erklärung zu Statten komme. — Ehe ich Gusserow's verdienstvolle Arbeit verlasse, will ich aus seiner Abhandlung einen Versuch anführen, der auffallend aussieht: digerirt man reines ölsaures Blei mit Stearin von Baumöl (Proportionen sind nicht angegeben) 24 Stunden lang, unter öfterem Umschütteln, bei + 100 bis 110°, so findet man den gröfsten Theil des ölsauren Bleies verschwunden und in margarinsaures verwandelt. In Betreff dieses Resultats könnte man eine Menge Fragen aufwerfen, zu deren Beantwortung keine Andeutungen gegeben sind. Es scheint damit gemeint zu sein, dafs das Stearin, indem es sich in Margarinsäure verwandelt, an die Oelsäure Bestandtheile abgebe, welche dieselbe in Elain verwandeln.

Houzeau *) hat de Saussure's Versuche über die Sauerstoff-Absorption der fetten Oele wiederholt, und dabei folgende Hauptresultate erhalten. Trocknende Oele saugen mehr Sauerstoff auf, als die, welche schmierig bleiben; es dauert jedoch lange, ehe alle Absorption beendigt ist; Wärme, und besonders directes Licht, befördern sie; die Oele werden dabei verändert, und sind in diesem Zustande in Alkohol löslicher; es wird etwas Kohlensäure entwickelt, allein der meiste Sauerstoff bleibt mit dem Oele verbunden. Bei Vergleichung dieser allgemeinen Resultate mit denen von Unverdorben über das Leinöl (Jahresbericht 1831,

*) Pharmacent. Centralblatt 1830, p. 113.

p. 206.) sieht man leicht, wie wenig man die Kenntnisse durch Untersuchungen bereichert, die sich, wie die von Houzeau, nur bei einer Seite einer Erscheinung aufhalten.

Lorbeeröl.

Hancock *) beschreibt einige interessante Erscheinungen beim Lorbeeröl, welches bekanntlich ein Mittelding zwischen fetten und flüchtigen Oelen bildet. Vermischt man gleiche Theile reinen Aether und Weingeist von 0,89 bis 0,90, und gieſst in dieses Gemische ein wenig Lorbeeröl, so bleibt es, obgleich es ein gröſseres spec. Gewicht als der Aether hat, auf dem Gemische schwimmend und flüssig. Die Erklärung davon ist, daſs es aus dem Weingeist so schnell Aether aufnimmt, daſs das Oel leichter, und der Weingeist schwerer wird. — Tropft man nach und nach in Lorbeeröl Spiritus vini rectificatus, so sieht man, wie kleine Tropfen Alkohol viele Stunden lang durch das Oel hinauf und hinab zu gehen anfangen, bis endlich der Weingeist zu Boden gesunken ist, wo er sich dann mit einem flüchtigen Oel aus dem Lorbeeröl gesättigt zu haben scheint.

Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod.

Im vorigen Jahresberichte, p. 209., führte ich Winckler's Versuche über die Verbindung der flüchtigen Oele mit Jod an. Sie sind von Flashoff **) bestätigt worden, der ferner noch fand, daſs solche flüchtige Oele, die mit Jod nicht verpuffen, wie Ol. menthae piper. und crispae, rutae, tanaceti, carvi, petroselini, diese Eigenschaft bekommen, wenn man sie mit einer geringen Menge Terpenthinöl vermischt. Bei diesen Verpuffungen findet jedoch keine Lichtentwickelung statt.

*) Edinb. Journ. of Science. N. S. III. 48. 51.

**) Brandes Archiv. XXVIII. 225.

Winckler *) hat auszumitteln gesucht, was vorgeht, wenn sich Terpenthinöl mit Jod verbindet. Er hatte gefunden, dafs dieses Oel mit Jod nicht verpuffe, dafs aber ihre gegenseitige Einwirkung am besten vor sich gehe, wenn sie sich in Gasform treffen. Unter eine gut schliefsende Glasglocke stellte er in zwei offenen Gläsern 1 Uhze Terpenthinöl und 1 Drachme Jod neben einander, welches letztere durch vorhergegangenes Schmelzen von Wasser befreit war. Nach 10 Tagen fanden sich im Jodglase zwei Substanzen, eine dunkle Flüssigkeit und eine braune schmierige Masse, die durch Abgiefsen von einander getrennt wurden. Die Flüssigkeit hält Winckler für eine concentrirte Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Wasser und gesättigt mit aufgelöstem Jod (er nennt sie jodwasserstoffige Säure), und die schmierige Masse für ein Harz, gebildet aus den Bestandtheilen des Terpenthinöls und verbunden mit Jod. Den Wassergehalt nimmt er, nach seinen, keinesweges befriedigenden Versuchen, zu 16,41 p. C. an. Bekanntlich haben mehrere Chemiker, die das Terpenthinöl analysirten, keinen Sauerstoff darin gefunden; man sieht also nicht ein, wie sich hier Wasser bilden konnte, und da Winckler keinen Versuch anführt, der bewiese, dafs er es gefunden hat (denn bei der Analyse nahm er für Wasser, was nicht Harz, Jod oder Jodwasserstoff war), so mufs man den Wassergehalt dieser Flüssigkeit vorläufig in Zweifel ziehen. Das Harz enthielt 57,44 Harz und 42,56 Jod, die auf die Weise getrennt wurden, dafs das abgewaschene Harz mit dem gleichen Gewicht Kalilauge digerirt, und zur Wegschaffung der anhängen-

*) Buchner's Repertor. XXXIV. 378.

den Flüssigkeit mit Branntwein gewaschen wurde, worauf das Jodharz (welches sich beim Trocknen schwärzte, und beim Verbrennen einen nach Hydriodsäure riechenden Rauch gab) in Aether aufgelöst und mit Kalilauge geschüttelt wurde, welche das Jod nebst etwas Harz aufnahm; nach Verdunstung des Aethers blieb das Harz zurück. Es hatte eine rothgelbe Farbe, war geschmack- und geruchlos, schmelzbar, brennbar mit balsamischem Geruch, und selbst in kochendem Alkohol wenig löslich. Da auch dieses Harz keinen Sauerstoff hätte enthalten müssen, wenn es sich anders nicht bei der zur Abscheidung des Jods damit vorgenommenen Behandlung in seiner Zusammensetzung verändert hatte, so hätte es eine nähere Untersuchung verdient. Doch sagt Winckler, dafs es bei der trocknen Destillation, aufser einem Brandöl, ein Wasser gebe, welches weder alkalisch noch sauer sei. Er hält diese Versuche für beweisend, dafs die Wirkung des Jods auf flüchtige Oele analog sei mit seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff, mit dem Unterschiede, dafs durch den Sauerstoffgehalt des Oels eine vollständige Abscheidung des Kohlenstoffs verhindert werde. Allein im Terpenthinöl, was hier als Beispiel diente, soll kein Sauerstoff enthalten sein, es hätte da wenigstens Jodwasserstoffsäure und Kohle oder Jodkohlenstoff erhalten werden müssen, wenn die Erklärung gegründet wäre. — Ich habe mich bei diesem Versuche aus dem Grunde etwas länger, als ich sonst gesollt hätte, aufgehalten, weil er von der Natur ist, dafs daraus wichtige Resultate hervorgehen können, wenn der Verlauf genau beobachtet und richtig beurtheilt wird.

Rosenöl.

Göbel *) hat ein aus der Gegend des Azow'schen See's direct erhaltenes Rosenöl untersucht, welches er von dem in Deutschland verkauften Rosenöl verschieden fand. Es erstarrte *einige* Grade unter 0 und wurde erst bei + 22,5 flüssig. In Alkohol war es schwerlöslich, der, bei einem spec. Gewicht von 0,815 und bei + 18°, nicht mehr als $\frac{1}{100}$ seines Gewichts davon auflöst. Wasser nahm $\frac{1}{1000}$ davon auf. Nach der Analyse, wobei Eläopten und Stearopten zusammengenommen wurden, bestand es aus 0,6996 Kohlenstoff, 0,1606 Wasserstoff und 0,1428 Sauerstoff. Dieser Wasserstoffgehalt ist unstreitig einer der gröſsten, die man in einem sauerstoffhaltigen Körper gefunden hat. Stearopten und Eläopten lieſsen sich, wegen der geringen Menge, die zu Gebote stand, nicht trennen; allein da das Stearopten nur 14,2 p. C. Wasserstoff enthält, so ist es klar, daſs der Wasserstoffgehalt des Eläoptens höher als zu 16 p. C. ausfallen müsse.

Stearopten aus Münzöl.

Dublanc **) theilt nähere Beobachtungen über das Stearopten aus Oleum menthae (wie es scheint m. piperitae) mit. Bei — 8° schoſs es aus dem Oele in dreiseitigen Prismen an, und hatte einen scharfen, beiſsenden, etwas ranzigen Geschmack. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es auflöslich. Aus Alkohol, durch Wasser gefällt, sieht es wie Stärke aus. Es schmilzt bei + 20°, brennt nicht in der Lichtflamme, löst sich mit rother Farbe in Salpetersäure auf, und wird zuletzt davon in Oxalsäure verwandelt. Von Alkali wird es nicht aufgelöst.

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 473.

**) Journal de Ch. med. VI. 160.

Pomeranzenblüthwasser.

Das Pomeranzenblüthwasser pflegt man in Frankreich, wo es in großer Menge consumirt wird, auf zweierlei Weise zu machen, nähmlich durch Destillation von Pomeranzenblüthen mit Wasser, und aus Neroliöl und Wasser. Da die Kenner das erstere viel angenehmer schmeckend finden, als das letztere, welches stärker riecht, so entstand die Frage, wie man die Bereitungsmethode erkennen könne. Dieſs glückte Le Roy d. Ä. *) vermittelst einiger Tropfen Schwefelsäure, welche dem destillirten Wasser eine rosenrothe Farbe ertheilt; das aus Neroliöl bereitete aber, selbst wenn es mit dem Oele destillirt ist, ganz ungefärbt läſst. Daraus geht hervor, daſs bei der Destillation der Blüthen mit dem Oel noch eine Substanz übergehe, welche die Eigenschaft hat, durch Schwefelsäure roth zu werden. In anderen destillirten Wassern zeigt sich diese Reaction nicht.

Bittermandelöl.

Robiquet und Boutron Charlard **) haben eine Untersuchung über das Bittermandelöl angestellt, und glauben, zufolge derselben, annehmen zu müssen, daſs dieses Oel durchaus nicht in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten, sondern ein Product von der Einwirkung des Wassers auf die Mandeln sei. Die Umstände, auf die sie diese Ansicht gründen, sind folgende: 1) das durch Pressen aus den Mandeln erhaltene fette Oel ist durchaus nicht bitter, und eben so gut wie das aus süſsen Mandeln; wäre ein flüchtiges Oel in den Mandeln enthalten, so müſste es sich bei dem Auspressen in dem fetten Oel auflösen und mit demselben folgen. 2) Aether zieht aus gepreſsten Mandeln keine Spur eines flüchtigen oder blausäurehaltigen

*) Journal de Ch. med. VI. 313.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 352.

tigen Oels; wird aber die mit Aether ausgezogene Masse mit Wasser befeuchtet, und dann noch einmal mit Aether behandelt, so zieht dieser nun Bittermandelöl aus, welches nach seiner Verdunstung zurückbleibt. 3) Alkohol, in concentrirtem Zustand mit dem gepreſsten Rückstand von bitteren Mandeln digerirt, zieht ebenfalls kein flüchtiges Oel aus, wiewohl nach dieser Behandlung der bittere Geschmack verschwunden ist, und die nach der Einwirkung des Alkohols zurückbleibende Maſse bei der Destillation keine Spur von Oel gibt. Dagegen erhält man aus gepreſsten bitteren Mandeln, ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol, durch Destillation mit Wasser die gewöhnliche Menge von Oel. — Sie geben Vorschriften zu Vorrichtungen für die Destillation des Oels aus Bittermandelkleie, die nicht unmittelbar in das Wasser im Kessel gebracht werden könne, da die Mandeln etwas Stärkeartiges zu enthalten scheinen, welches die Flüssigkeit dick mache und Anbrennen verursache. Was zuerst übergeht, gibt viel Oel, und das dem Oele folgende Wasser ist klar und enthält sehr viel Oel aufgelöst. Auſser demselben scheint es noch einen andern Körper zu enthalten, welcher dem Oele Löslichkeit in Wasser ertheilt; auch ist es an Cyanverbindungen am reichsten, und riecht, nach ihrer Angabe, eher nach freiem Cyan, als nach Cyanwasserstoffsäure. Das später mit dem Oele übergehende Wasser ist von Oel milchigt, wiewohl weniger Oel übergeht, und wenn es aufhört es zu sein, kommt auch kein Oel mehr. Wird das vom Oel geschiedene Wasser destillirt, so erhält man eine nicht unbedeutende Portion Oel, welches gleich zu Anfang der Destillation übergeht.

Bekanntlich hat das Bittermandelöl die Eigen-

schaft, in Berührung mit der Luft Sauerstoff zu absorbiren und Benzoësäure abzusetzen. Es entstand die Frage, ob diese Säure darin schon fertig gebildet enthalten war und nur frei wird, oder ob sie sich erst bildet. Es war wahrscheinlich, daſs trockenes Chlorgas die Benzoësäure ausscheiden würde, im Fall sie schon vorhanden war, und sie leiteten daher dieses Gas über eine Schicht von Oel. Es bildeten sich dabei Krystalle, die wie Benzoësäure aussahen. Die hellgelbe Flüssigkeit roch nach Chlorcyan. Mit ein wenig Wasser vermischt, löste sich das Ganze auf, und beim Kochen entwickelte sich Salzsäure, während auf der Oberfläche Benzoësäure zu krystallisiren anfing. Die durch Einwirkung des Chlors gebildeten Krystalle wurden für sich genommen. Sie waren nicht Benzoësäure; in reinem Zustand waren sie geschmack- und geruchlos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, und daraus wieder krystallisirbar; und in der Wärme ohne Verflüchtigung schmelzbar. Aus diesen Versuchen ziehen die genannten Chemiker den Schluſs, daſs in dem Oele keine Benzoësäure enthalten sei, sondern nur das Radical derselben, durch dessen Oxydation die Säure gebildet werde. Der für diesen Schluſs am meisten sprechende Versuch ist indessen folgender: Sie lieſsen das Oel einen ganzen Monat lang mit einer Lösung von kaustischem Kali in einer damit angefüllten und luftdicht verschlossenen Flasche stehen, und schüttelten es während dessen öfters um. Zuletzt war das sämmtliche Oel in eine Masse von kleinen Krystallen verwandelt, die zu Boden sanken. Diese Krystalle waren indessen nichts anderes, als eine Verbindung des Oels mit dem Alkali, abgeschieden aus der alkalischen Flüssigkeit, die nichts von dem Oele oder seinen Bestandtheilen

aufgenommen hatte; diese Krystalle lösten sich im Waschwasser zu einer milchigten Flüssigkeit auf, die sie nur so weit untersuchten, dafs sie dieselbe mit Wasser destillirten, und dadurch ein, fast geruchloses Oel erhielten. Wurde dagegen das Oel in einem offenen Gefäfse mit einer verdünnten Kalilauge digerirt oder gekocht, so wurde viel Benzoësäure erhalten. Endlich fanden sie, dafs das Bittermandelöl auch mit Salpetersäure Benzoësäure gibt, jedoch weniger, als wenn es sich an der Luft oxydirt.

Ueber die Bildung des Bittermandelöls weifs man natürlicherweise nichts. In den bitteren Mandeln fanden die genannten Chemiker eine Substanz, die nicht in den süfsen Mandeln enthalten ist; sie wird von Alhohol ausgezogen, und alsdann wird aus den Mandeln durch Wasser kein Bittermandelöl mehr erhalten. Diese Substanz nennen sie Amygdalin; weiter unten werde ich auf ihre Versuche damit zurückkommen. Mit Salpetersäure gibt diese Substanz ebenfalls Benzoësäure. Ob diese Substanz aber durch die Einwirkung des Alkohols aus dem Oel, oder umgekehrt, das Oel aus dieser durch die Einwirkung des Wassers gebildet werde, darüber ist kein Versuch vorhanden.

Das Bittermandelöl ist im Parfümeriehandel zu Paris ein Artikel von so grofser Consumtion, dafs, nach Bonastre's Angabe*), ein einziges Handelshaus jährlich 3 Centner davon für die Parfümeurs bereitet. Eine solche Handlung war in den Fall gekommen, eine Parthie dieses Oels mit Brunnenwasser umdestilliren zu müssen, und dabei hatte sich in dem zurückbleibenden Wasser eine krystallinische Substanz abgesetzt, die Bonastre zur Untersuchung über-

*) Journal de Pharmacie. XVI. 520.

geben wurde. Alkohol nahm daraus eine bittere, braune, und eine andere, in farblosen 3- und 6 seitigen Prismen krystallisirende Substanz auf, welche letztere in Alkohol leichtlöslich, in Wasser schwerlöslich war, sich nicht verflüchtigte, auf Kohlen schmolz und mit balsamischem Geruch verbrannte. Sie scheint, so viel sich wenigstens aus der Beschreibung beurtheilen läfst, mit der identisch gewesen zu sein, die Robiquet und Boutron durch Einwirkung von Chlor auf das Oel erhielten.

Salveiöl. Unter dem Nahmen von Stearopten aus Salveiöl hat Herberger *) eine Substanz beschrieben, die sich aus einem ziemlich schlecht verwahrten Salveiöl abgesetzt hatte. Sie war weifs, mit einem Stich ins Gelbe, von scharfem, bitterem, kühlendem und lange anhaltendem Geschmack, schwamm auf Wasser, schmolz bei + 30°, und zersetzte sich unter Aufblähen bei stärkerem Erhitzen, wobei sich etwas zu subliміren schien. Sie war in 300 Th. kochenden und 450 Th. kalten Wassers löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. — Bei Anwendung des Nahmens Stearopten auf diese Substanz dürfte die Bemerkung gemacht werden, dafs darunter eigentlich vollkommen flüchtige, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur feste Oele, und nicht Producte von der allmählig vor sich gehenden Zersetzung der Oele verstanden sind.

Cajeputöl. Bei der Rectification von Cajeputöl fand Leverköhn **), dafs es aus zwei flüchtigen Oelen bestehe. Das eine ist farblos und leichter, das andere grün, schwer und von schwächerem, aber schärferem

*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 131.

**) A. a. O. p. 129.

Geruch. Das farblose geht bei der Rectification zuerst über und beträgt $\frac{7}{8}$ vom Oel. Sein spec. Gewicht ist 0,897. Darauf destillirt sehr schwer das grüne von 0,920 über. Vermischt man beide mit einander, so bekömmt man gewöhnliches, grasgrünes Cajeputöl.

Nelkenöl.

Brandes *) hat das Verhalten des Nelkenöls zur Schwefelsäure untersucht. Es wird davon in ein purpurfarbenes, in der Säure untersinkendes Harz verwandelt. Mischt man nach und nach 3 Th. Oel zu 1 Th. Säure, so erhält man, unter starker Erwärmung des Gemisches, eine saure Flüssigkeit, in der ein schön purpurfarbenes, hartes und sprödes Harz liegt. Von Alkohol wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst und von Wasser daraus blafsroth gefällt. Auch in Aether ist es löslich. Das braune saure Liquidum, mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, gibt ein dunkles Oel, welches bei der Destillation ein farbloses Oel gibt und in der Retorte noch mehr Harz zurückläfst. Auch das Verhalten des Bergamottöls hat Brandes in dieser Hinsicht untersucht **); es wird durch Schwefelsäure in eine dunkelgelbe Masse verwandelt, die den Geruch des Oels verloren hat. Aus derselben kann man zwei flüchtige Oele abdestilliren, mit Zurücklassung einer Harzmasse, die sich in drei verschiedene Harze zerlegen läfst.

Campher.

Liebig ***) hat den Campher und die Camphersäure analysirt, und es äufserst wahrscheinlich gemacht, dafs die Camphersäure nur durch eine höhere Oxydation des Camphers, ohne Veränderung seiner relativen Quantitäten von Kohlenstoff und

---

*) Pharmaceutisches Centralblatt, 1830. p. 446.

**) Geiger's Magazin, 1830. Oct. p. 79.

***) Poggendorff's Annal. XX. 41.

Wasserstoff, entsteht. Die Bemerkung, dafs sich bei der Bildung der Camphersäure keine Kohlensäure entwickelte, veranlafste ihn, sowohl den Campher als die Camphersäure zu analysiren. Die Analyse des ersteren war sehr schwierig, indem er gasförmig und unzersetzt durch das glühende Kupferoxyd hindurchging, und das sich entwickelnde Gas dadurch rauchig wurde und Campher absetzte. Unter mehreren Analysen, wo diefs geschah, glückte es doch bei zweien, diesen Uebelstand zu vermeiden. Die Mittelzahl dieser Analysen gibt für die Zusammensetzung des Camphers:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,763	12	81,205
Wasserstoff	9,702	18	9,942
Sauerstoff	7,535	1	8,853

Bei der Analyse der Camphersäure wurden anfangs Resultate erhalten, die mit keiner Berechnung übereinstimmten; aber bei näherer Untersuchung ergab es sich, dafs Camphersäure und Campher sich schon durch blofses Zusammenschmelzen mit einander verbinden können, und dafs, wenn eine solche Säure mit einer Basis, sei es Kali oder Natron, gesättigt wird, der Campher mit in die Verbindung eingeht und das Salz schwerlöslich wird. Eine solche Säure bildet sich stets mit der reinen, und bleibt dieser beigemischt, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf die Camphersäure nicht hinreichend lange fortgesetzt hat. Hieraus lassen sich die auffallenden Verschiedenheiten in den Beschreibungen erklären, die Bouillon la Grange und Brandes von der Camphersäure und ihren Salzen gegeben haben, von denen der erstere die campherhaltigen, und letzterer die reinen camphersauren Salze

untersucht hatte. — Für die Zusammensetzung der Camphersäure wurde erhalten:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	56,167	10	56,29
Wasserstoff	6,981	15	6,89
Sauerstoff	36,852	5	36,82

Das Atomgewicht der Säure ist 1357,96, und ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Bei dieser Analyse verdient noch ferner der Umstand bemerkt zu werden, dafs die Wasserstoffatome ungerade Zahlen gegeben haben, wie wir auch schon oben sahen, dafs es der Fall in der Zusammensetzung der Cyanursäure ist. Eine Ausgleichung von 15 zu 16 oder 14 würde wohl bei dieser Analyse keine grofse Veränderung in dem procentischen Resultat verursachen; dagegen würde dadurch ein sehr unwahrscheinliches relatives Verhältnifs zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen entstehen. Man hat also alle Ursache, dieses Verhältnifs als einen Beweis mehr zur Entscheidung des Satzes zu betrachten, dafs das Atom des Wasserstoffs gleich mit dessen Volum zu halten sei. Betrachtet man die Camphersäure als blofs durch eine Oxydation des Camphers entstanden, so würden aus 5 Atomen Campher 6 Atome Camphersäure entstehen. Liebig äufsert, dafs es schwer sei, sich hiervon eine Vorstellung zu machen; und in der That ist es diefs auch. Jedoch ist noch ein Umstand unerforscht, nähmlich ob nicht aufser der Camphersäure noch etwas Anderes aus dem Campher gebildet, aber von der Salpetersäure zurückgehalten werde, und worin die 2 Atome Kohlenstoff und 3 At. Wasserstoff, die der Campher mehr als seine Säure enthält, enthalten sind.

Harze. Copal.

Unverdorben*) hat den afrikanischen Copal analysirt, und darin nicht weniger als 5 verschiedene Harze gefunden. Bevor ich aber zur Darlegung seiner Resultate gehe, muſs ich einige Bemerkungen über die Nomenclatur der Harze voraus-schicken. Als Unverdorben seine Versuche über diese Substanzen anfing, nannte er die Harze Säuren, wie Pininsäure, Silvinsäure etc. Aber dieser Nahme Säure würde höchst unbequem werden, da vielleicht mit der Zeit in der Familie der Harze tausende von Säuren entstehen könnten, deren Nahmen zu behalten wären. Später wählte er eine bessere Unterscheidungsweise, die aber im Allgemeinen nur ein Ausdruck in einer jeden einzelnen analytischen Abhandlung ist, nähmlich das Harz *a*, das Harz *b* etc. Inzwischen ist dieſs, nach meiner Meinung, der einzige bequeme Benennungsgrund, und möchte, consequent durchgeführt, eine allgemeine Annahme verdienen; nur müſste man zur Bezeichnung nicht den bloſsen Buchstaben wählen, sondern den Nahmen nach einem Buchstaben geben, und wie die Astronomen, die für die Sterne so bequeme Benennungen haben, das griechische Alphabet zu Grund legen. Wir würden also hier z. B. das Alphaharz, Betaharz, Gammaharz etc. des Copals haben, und da es sich künftig vielleicht ergeben könnte, daſs man z. B. das Copal-Betaharz in einem oder mehreren anderen, später analysirten Harzen fände, so hätte man alsdann schon einen bestimmten Nahmen gegeben, der für einen mit der Chemie der Harze bekannten Leser verständlich wäre. — In dem Folgenden werde ich mit dieser Benennungsweise einen Versuch machen.

---

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 460.

Unverdorben's Analyse ist nach folgendem Plane durchgeführt: 1) Gepülverter Copal wird mit Alkohol von 67 p. C. so lange ausgezogen, als dieser noch etwas aufnimmt; 2) der Rückstand wird vollkommen mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen; 3) was nun noch ungelöst ist, wird mit der Hälfte seines Gewichts Kalihydrat, in 77procentigem Alkohol aufgelöst, behandelt, und 4) die alsdann unaufgelöst bleibende Masse mit alkoholhaltigem Wasser von 25 p. C. Alkoholgehalt behandelt.

1) Der 67procentige Alkohol löst 2 Harze auf, die sich entweder auf die Weise trennen lassen, daſs man eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, in derselben Alkoholart, zusetzt, oder daſs man den Alkohol abdestillirt, das Harz mit Kali verbindet und seine Auflösung mit dem Kupfersalz fällt. Beide Harze schlagen sich in Verbindung mit dem Kupferoxyd nieder, allein die Kupfer-Verbindung des einen ist in Aether löslich, die des anderen dagegen nicht. Das Harz, dessen Verbindung mit Kupferoxyd in Aether löslich ist, wollen wir Alpha, und das andere Beta nennen. Beide Harze werden durch Salzsäure vom Kupferoxyd geschieden.

Das Alphaharz ist farblos und etwas weich, weil ihm eine kleine Menge im Copal enthaltenen flüchtigen Oels mitfolgt; durch vorsichtiges Erhitzen läſst sich dieses Oel verjagen und das Harz wird alsdann hart. Es schmilzt bei + 100° und löst sich in allen Verhältnissen in 72procent. Alkohol auf. Aus dieser Auflösung fällt Wasser einen ölartigen Körper, der eine chemische Verbindung zwischen Harz und Alkohol ist, die sich einige Augenblicke lang, ohne Zersetzung im Wasser, kochen läſst. Das Alphaharz ist stark electronegativ, ist in Kali auf-

löslich, und wird daraus durch überschüssiges Alkali gefällt. Ist die Flüssigkeit concentrirt, so ist der Niederschlag zähe wie Theer, dagegen ist er gelatinös, wenn die Flüssigkeit verdünnt war. Dieser Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nur schwierig, aber rasch in kochendem Wasser auf. Mit Ammoniak bildet das Harz eine schleimige Auflösung, die bei kurz anhaltendem Kochen nicht gefällt wird. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden schlagen sich klebrig, theerartig nieder, und sind in Alkohol unauflöslich.

Das Betaharz hat mit dem vorhergehenden grofse Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber davon durch gröfsere Schwerschmelzbarkeit, durch die Unlöslichkeit seiner Metalloxyd-Verbindungen in Aether, so wie dadurch, dafs es für sich in 67 p. C. Alkohol unlöslich ist, worin es nur klebrig und weifs wird, indem es daraus Alkohol aufnimmt. In wasserfreiem Alkohol und in Aether ist es löslich, aber unlöslich in Terpenthinöl und fetten Oelen. Von Kali wird es aufgelöst, und die Verbindung durch überschüssiges Kali niedergeschlagen. Es gehört zu denjenigen Harzen, deren Auflösung in Ammoniak ohne Zersetzung einige Augenblicke lang gekocht werden kann.

2) Der Rückstand von Copal, der vom 67 proc. Alkohol nicht aufgelöst wird, ist weich und klebrig. Er wurde mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, der sehr viel Alpha- und Betaharz, nebst einem dritten Harz, auflöste, welches wir Gammaharz nennen wollen. Als diese Auflösung mit einem grofsen Ueberschufs einer concentrirten Kalihydrat-Auflösung versetzt wurde, so blieb das Alphakali in der Flüssigkeit zurück, und das Beta- und Gammakali wurden gefällt. Diese wurden alsdann durch Schwefelsäure,

die das Kali auszog, und wasserfreien Alkohol, welcher aus dem Harzgemische das Beta auszog und das Gamma zurückliefs, geschieden.

3) Was der wasserfreie Alkohol ungelöst liefs, wurde mit 76proc. Alkohol, worin des Rückstandes halbes Gewicht Kalihydrat aufgelöst war, gekocht. Diese Behandlung gründet sich darauf, dafs das Gammakali, wiewohl unlöslich in wasserfreiem Alkohol, sich doch in dem 76procentigen auflöst. Aus dem so erhaltenen und in Wasser gelösten Gammakali konnte das Harz durch Kochen in Form eines feinen, weifsen Mehls niedergeschlagen werden.

Das Gammaharz ist pulverförmig, schwer schmelzbar, und fängt an sich zu zersetzen, indem es schmilzt. Diefs ist in Destillationsgefäfsen ungefähr bei + 350° der Fall. In der Luft verkohlt es sich schon bei dieser Temperatur. Es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Von wasserfreiem Alkohol wird es nicht aufgelöst, verbindet sich aber mit einem Theil davon und wird weich, zusammenhängend und klebrig. In Aether und in Cajeputöl löst es sich leicht auf, nicht in Terpenthinöl, wenn es nicht zuvor durch Schmelzen zersetzt ist. Das Gammakali ist in concentrirtem Zustande dickflüssig, und nach dem Eintrocknen gummiartig und durchsichtig. Es ist alsdann sowohl in kaltem als kochendem Wasser unauflöslich, fügt man aber zum Wasser ganz wenig Alkohol, so löst es sich auf, und der Alkohol läfst sich alsdann durch Kochen verjagen, ohne dafs sich das Harz niederschlägt; es fällt aber gallertartig nieder, wenn selbst nur sehr wenig freies Kali zugemischt wird. Die Lösung des Harzkali's in Alkohol erfordert dagegen einen grofsen Ueberschufs, um ausgefällt zu werden. Das Gammaharz wird nicht von kaustischem

Ammoniak aufgelöst, wenn nicht Alkohol zugesetzt wird, in welchem Falle es sich leicht löst, und alsdann kann sowohl das überschüssige Ammoniak als der Alkohol abgedunstet werden, ohne daſs sich das Harzammoniak zersetzt oder niederschlägt. Erst aus einer bis zur Syrupsdicke gekommenen Lösung entweicht das Ammoniak und schlägt sich das Harz gallertartig nieder. Dagegen findet der eigene Umstand statt, daſs die Auflösung des Gammakali's, mit einer Salmiakauflösung versetzt, reines, ammoniakfreies Harz in gallertartigen Klumpen fallen läſst. — Die neutralen Verbindungen des Gammaharzes mit Erden und Metalloxyden sind gallertartig und in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich; sie nehmen aber einen Ueberschuſs von Harz auf, und werden damit etwas löslich, wenn sie mit einer Lösung von Gammaharz in Aether behandelt werden.

4) Der nach der Behandlung mit der spirituösen Kalilösung zurückbleibende Copal-Rückstand war ein mit einem indifferenten Harz gemengtes Harzkali. Das Harzkali wurde mit 25procentigem Branntwein ausgezogen und durch Salzsäure zersetzt, wobei sich das Harz in Gestalt einer Gallert abschied, die beim Aufkochen zu einem Mehl zerfiel. Wir nennen dasselbe das Deltaharz des Copals.

Das Deltaharz ist in abgeschiedener Form mehlig. Bis zu + 100° erhitzt, verliert es nur etwas Feuchtigkeit, schmilzt aber nicht. Bei + 300° verliert es viel Wasser und backt stark zusammen; geschmolzen kann es aber nicht werden, indem es bei stärkerer Hitze sich zu verkohlen anfängt. In Alkohol, Aether und Terpenthinöl ist es absolut unlöslich; das in der Wärme zusammengebackene löst sich etwas in letzterem auf. Eine Lösung von

kaustischem Kali verwandelt dasselbe in Harzkali, ohne es aufzulösen, selbst nicht im Kochen. Aber in 25procentigem Branntwein wird es aufgelöst, und daraus sowohl durch mehr zugemischtes Wasser, als durch mehr Alkohol gefällt. Allein die Lösung in Branntwein kann so lange gekocht werden, dafs der Alkohol verfliegt, und das Harzkali bleibt dann in der Lösung zurück, die sich abdampfen läfst und zu einer gummiähnlichen gesprungenen Masse eintrocknet. Von Ammoniak wird das Deltaharz nicht aufgelöst, ist es aber mit einigen der übrigen gemischt, so ist es in einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak löslich. Die Verbindungen dieses Harzes mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol, Aether und Oelen unlöslich.

Das indifferente Harz, welches nach diesen Behandlungen den letzten Rückstand vom Copal ausmacht, nennen wir *Epsilonharz.* Es beträgt 8 Procent vom Gewicht des Copals. Es backt zwar im Trocknen zusammen, allein es ist nicht schmelzbar, und wird nicht von Alkohol, Aether, Oelen, Säuren oder Alkalien aufgelöst.

Werden das Delta- und das Epsilonharz unter wasserfreiem, aber ätherhaltigem Alkohol in einer Flasche aufbewahrt, worin noch ein grofser Raum leer ist, so werden sie allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft verändert, und man findet alsdann in der Auflösung das Alpha-, Beta- und Gammaharz. Diese Thatsache läfst vermuthen, dafs der frisch gebildete Copal nicht alle diese Harze, die man später darin findet, ursprünglich enthielt, sondern dafs sie erst durch Einwirkung der Luft darin gebildet sind.

Unverdorben hat auch den gerösteten und geschmolzenen Copal analysirt. Beim Rösten ent-

weicht ein flüchtigeres und ein weniger flüchtiges Oel, die beide Mitteldinge zwischen flüchtigem Oel und Brandöl, vielleicht Gemenge beider Arten sind, und zuletzt kommt auch Brandharz. In dem geschmolzenen Rückstand findet man die Harze Alpha und Beta. Die übrigen sind verändert und haben durch diese Veränderung eine gröſsere Löslichkeit erlangt. Wird der geschmolzene Copal zuerst mit 67 procentigem Alkohol behandelt, so zieht dieser das Alpha- und Betaharz aus. Aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol dasjenige Harz auf, welches die Hauptmasse des geschmolzenen Copals ausmacht. Es wird von Alkohol von 86 p. C. und darüber aufgelöst, desgleichen von Terpenthinöl und fetten Oelen. Es verbindet sich mit seinem halben Gewicht Alkohol zu einem Körper, der bei gewöhnlicher Lufttemperatur hart und fest ist, aber bei + 85° und darüber wie ein Oel flieſst. Der Alkohol dunstet dann allmählig davon ab, und es bleibt zuletzt nur geschmolzenes Harz zurück.

Das in wasserfreiem Alkohol unlösliche Harz hat noch einige Charactere des Deltaharzes behalten. Es ist in Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen löslich.

In der That ist Unverdorben's Talent, zweckmäſsige Wege zur Scheidung dieser einander so ähnlichen Körper aufzufinden, eben so sehr zu bewundern, als seine Ausdauer in Verfolgung der Einzelnheiten dieser Untersuchungen und in Hervorhebung der characteristischen Unterscheidungen dieser Körper von einander rühmenswerth ist. Wenn einst die Harze aus dem ganzen Pflanzenreiche auf diese Weise im Detail untersucht werden, so möchten sie vielleicht einen eben so ausgedehnten Ge-

genstand des Studiums ausmachen, wie der nun bekannte Theil der Chemie ist.

Sandarach.

Unverdorben *) hat ferner noch auf dieselbe Weise den Sandarach analysirt und darin 3 verschiedene Harze gefunden. Wird Sandarach in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt, so schlägt sich eine Verbindung von Harzkali nieder, deren Menge sich noch vermehrt, wenn der Alkohol an einem kühlen Orte steht. Dieser Niederschlag ist die Verbindung des einen Harzes mit Kali.

Wird alsdann die filtrirte Alkohol-Lösung in verdünnte Salzsäure getropft, so schlagen sich die beiden anderen Harze zusammen nieder, und können nach dem Auswaschen und Trocknen dadurch von einander getrennt werden, dafs 67procentiger Alkohol im Kochen das eine auflöst und das andere zurückläfst. Wir nennen das in 67procentigem Alkohol lösliche Harz Alpha, das darin unlösliche Beta, und das mit Kali ausgefällte Gamma.

Das Alphaharz des Sandarachs hat im Ganzen grofse Aehnlichkeit mit dem aus den Harzen der Pinusarten, welches Unverdorben Pininsäure genannt hat. Es wird von Alkohol, Aether und Terpenthinöl gelöst. Steinöl löst dasselbe blofs theilweise, allein das ungelöste ist durchaus dasselbe wie das aufgelöste. Es ist sowohl in Kali als Ammoniak löslich. Ueberschüssiges Kali schlägt das Harzkali als klebrige Masse nieder. Dasselbe thun auch die meisten Salze mit Kali zur Basis. Sal-

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 92.

miak schlägt reines, ammoniakfreies Harz nieder. Seine Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich, und dadurch unterscheidet sich dieses Harz bestimmt vom Pininharz.

Das Betaharz ist gelb, enthält gern Alkohol, und wird dadurch weich und klebrig; wird aber der Alkohol durch Kochen mit Wasser vertrieben, so wird es hart, und in geschmolzenem Zustande gleicht es dann im Allgemeinen den gelben Harzen. In wasserfreiem Alkohol, Aether und Kümmelöl ist es leicht löslich, aber nicht in Terpenthinöl oder Petroleum. Das Harzkali ist in Alkohol löslich, nicht in Aether. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Alkohol und Aether unlöslich.

Das Gammaharz erhält man, wenn das aus der ersten Alkohollösung gefällte Harzkali in Wasser gelöst und kochend mit Salzsäure gefällt wird, wobei es in Gestalt eines weifsen Pulvers, und chemisch gebundenes Wasser enthaltend, erhalten wird. Beim Erhitzen des Harzpulvers geht das Wasser weg; das Harz schmilzt aber erst bei einer noch höheren Temperatur, ohne jedoch zersetzt zu werden; es wird nur ein wenig braun. Dieses Harz wird nicht von 67 procent. Alkohol aufgelöst, wohl aber in dem mit 90 procent. und darüber Alkoholgehalt. Aether löst dasselbe in der Wärme in allen Verhältnissen auf; von Kümmelöl, Terpenthinöl und Steinöl aber wird es nicht aufgelöst. Das wasserhaltige Harz löst sich leicht, das wasserfreie schwer in Kali auf. Von überschüssigem Kali wird es niedergeschlagen. Eingetrocknet und bis zu + 280° erhitzt, verliert es Wasser, und erleidet keine andere Veränderung, als dafs es seine Löslichkeit verliert. In kaltem Wasser zerfällt es zu Mehl und nimmt

che-

mich gebundenes Wasser auf, und im Kochen
wält es wie Traganth auf, ohne sich bedeutend
nlösen. In Alkohol erweicht es und wird kle-
g, ohne sich aufzulösen; allein von Wasser, wel-
s mit nur ganz wenigem Alkohol versetzt, ist,
d es sogleich aufgelöst. Das wasserhaltige Harz-
er verbindet sich mit Ammoniak, ohne aufge-
m werden. Durch Kochen wird das Ammo-
nicht ausgetrieben, aber nach dem Trocknen
liegt es in der Luft. Die Verbindungen mit den
en und Metalloxyden sind in Aether und Alko-
unlöslich.

Bekanntlich fand Giese im Sandarach eine ei-
Substanz, die er Sandaracin nannte; diese ist,
sich nun ergibt, nichts Anderes, als ein Gemi-
von Betaharz mit Gammaharz. Wasserfreier
hol löst den Sandarach gänzlich auf; der was-
lige läfst um so mehr vom Beta verbunden
mma zurück, je wasserhaltiger er ist.

Strasburger Terpenthin.

Caillot *) hat eine ganz interessante Abhand-
über einige Terpenthinarten publicirt, die von
en Pinusarten erhalten werden, deren Zapfen
ärts stehen, und von denen Decandolle ein
nderes Genus Abies gemacht hat. In diesen
nthinarten fand er ein krystallisirendes, indif-
tes Harz, welches er Abietine nennt, und wel-
er dem ganzen Geschlecht eigenthümlich glaubt;
r ein nicht krystallisirendes, indifferentes und
electronegatives Harz, welches er Acide abieti-
nennt.

Wird Strasburger Terpenthin, erhalten von
es pectinata Dec., mit Wasser destillirt, so geht
dem Wasser Terpenthinöl über, und das mit dem

---

*) Journal de Pharmacie, VI. 436.

Harz in der Retorte zurückbleibende Wasser ist sauer und enthält, wie Unverdorben schon längst gezeigt hat, Bernsteinsäure.

Wird das, vom Wasser befreite zurückgebliebene Harz mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so bleibt ein pulverförmiges, indifferentes Harz ungelöst zurück. Es wird eben so wenig von Petroleum oder Alkali aufgenommen, und unterscheidet sich von dem indifferenten Harz im venetianischen Terpenthin dadurch, dafs letzteres von Alkohol aufgelöst wird.

Wird der Alkohol von der Lösung abgedunstet und das zurückbleibende Harz mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, in Wasser gelöst, gekocht, bis die Flüssigkeit ziemlich concentrit ist, so erhält man, nachdem man die erkaltete Mutterlauge abgegossen hat, ein Harzkali ungelöst zurück. Wird dieses mit seinem 25- bis 30fachen Volumen Wassers angerührt, und so einige Zeit stehen gelassen, so setzt es eine Menge Krystalle ab, die sich mit Wasser abwaschen lassen. Sie sind das Abietin. Durch Wiederauflösen in Alkohol wird es regelmäfsiger krystallisirt erhalten, und bildet dann Nadeln, die aus vierseitigen, fast rechtwinkligen, sehr verlängerten Pyramiden bestehen. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, und ist so leicht schmelzbar, dafs es schon in der Sommerwärme erweicht und zusammenbackt, und noch weit unter + 100° zu einem klaren, farblosen Oele schmilzt. Nach dem Erkalten ist es undurchsichtig, weifs und krystallinisch. Von Alkohol von 0,833 spec. Gewicht wird es im Kochen in allen Verhältnissen aufgelöst. Es löst sich ferner in Alkohol, Aether, Petroleum und concentrirter Essigsäure, und ist aus allen diesen mehr oder weniger regelmäfsig

krystallisirt zu erhalten. Von Alkali wird es nicht im Mindesten angegriffen; selbst nicht bei mehrmonatlicher Berührung damit.

Was Caillot Acide abietique nennt, ist so deutlich ein Gemenge von Unverdorben's Pininsäure und Silvinsäure, daſs ich hier nichts weiter darüber anführe.

Die Resultate der Analyse der Terpenthinarten sind folgende:

	Abies pectinata.	A. excelsa.
Flüchtiges Oel	33,50	32,00
Acide abietique	46,39	45,37
Abietin	10,85	11,47
Indifferentes Harz (Resinule)	6,20	7,42
Extract und Bernsteinsäure .	0,85	1,22
Verlust, meist flüchtiges Oel	2,21	2,52.

Farbstoffe. Flechtenroth aus Lichen Roccella.

Heeren *) hat den Farbstoff aus Lichen Roccella untersucht, und dabei, gleichwie Robiquet, bei Untersuchung von Variolaria dealbata (Jahresb. 1831, p. 203.) gefunden, daſs der Farbstoff nicht schon in der Flechte enthalten ist, sondern sich erst durch gemeinschaftliche Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf einen anderen Bestandtheil der Flechte, der nicht gefärbt, aber von ganz anderer Natur als der in der Variolaria ist, bildet. Heeren nennt diesen Bestandtheil *Erythrin*. Es läſst sich mit Weingeist und mit Ammoniak ausziehen. Mit letzterem geht es am besten, und ich werde daher hier diese letztere Bereitungsart anführen. Man übergieſst das zermahlene Moos mit wenig ganz concentrirtem, aber kaltem kaustischen Ammoniak, knetet es damit einige Zeit lang recht gut durch, verdünnt die erhaltene röthliche Auflösung mit kaltem Wasser, seihet die

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. II. 313.

Flüssigkeit ab, und vermischt sie mit aufgelöstem Chlorcalcium, wodurch rocellsaure Kalkerde gefällt wird. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltrirt und ist nun rothgelb; sie wird mit Salzsäure vermischt, bis sie einen geringen Ueberschufs davon bekommen hat, wobei sich alsdann das Erythrin in Gestalt einer halbdurchsichtigen, schwachgelben Gallerte abscheidet. Das Gemische wird bis zum Kochen erhitzt, wodurch sich das Erythrin wieder auflöst und nachher beim Erkalten in Pulverform abscheidet. Es ist nicht ganz farblos, und wird daher wieder in lauem Weingeiste aufgelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt; die davon abfiltrirte Auflösung wird nachher mit dem anderthalbfachen Volumen kochenden Wassers vermischt und zum Erkalten hingestellt, wobei das Erythrin farblos niederfällt.

Das Erythrin ist ein feines Pulver, öfters mit einem Stich in's Rothe, was ihm jedoch nicht eigenthümlich, sondern wovon es nur schwierig zu trennen ist. Hat man es einmal weifs erhalten, so bleibt es nachher farblos. Es hat weder Geruch noch Geschmack. Etwas über + 100° schmilzt es zu einer dickflüssigen, durchsichtigen Masse, die nach dem Erkalten wieder hart und spröde wird. Bei einer höheren Temperatur bläht es sich auf, indem sich ein Theil unverändert sublimirt, und ein anderer verkohlt. Dabei entsteht kein Ammoniak. Das Erythrin enthält keinen Stickstoff. In offenem Feuer brennt es wie ein Harz. Von kaltem Wasser wird es fast gar nicht aufgelöst, und von kochend heifsem bedarf es 170 Th. In dem Maafse, als die Auflösung erkaltet, fällt es wieder nieder. Von 89procentigem Alkohol braucht es im Kochen 2,2 und bei + 12° 22,5 Theile Die kochendheifse Auflösung gesteht beim Erkalten. Von Aether wird es

aufgelöst, und von Terpenthinöl nur wenig. ...efelsäure löst dasselbe auf, und Wasser schlägt ...raus wieder nieder; allein alsdann kann es ... Flechtenroth mehr bilden. Von Salpetersäure ... es zersetzt. Salzsäure wirkt selbst im Kochen ... darauf. Kochendheifse Essigsäure löst es ziem-...icht auf, und läfst es beim Erkalten wieder ... Von kaustischen und kohlensauren Alkalien ... es zu einer klaren Flüssigkeit aufgenommen, ... es durch Säuren wieder gefällt wird. Auch ... Ammoniak wird es aufgelöst; die Auflösung ... beim Verdunsten auf einem flachen Gefäfse ...niakfreies Erythrin ab.

...zwischen wirken die Alkalien sehr kräftig dar-... und zersetzen es durch anhaltendere Verei-... Wird es bei Ausschlufs der Luft mit Al-...elbst kohlensaurem Ammoniak, gekocht, so ... in eine bittere, extractartige Substanz, das ...*inbitter*, verwandelt. In Betreff desselben ... ich auf die Abhandlung, und verweile hier ...i der Hauptsache, nähmlich bei der Bildung ...*lechtenroths*. Um es in dasselbe zu verwan-... übergiefst man in einem weiten, langhalsigen ... 1 Th. Erythrin mit 20 Th. Wasser, und ...twas kaustisches Ammoniak hinzu; hierdurch ... eine vollkommen farblose Auflösung, die ...auf einen warmen Ofen stellt. Schon nach ... Minuten fängt sie an braun zu werden, und ... 24 Stunden, nachdem man sie von Zeit zu ...umgeschüttelt hat, ist sie weinroth geworden. ...anz dasselbe geschieht auch mit dem Erythrin-...r, so dafs es aussieht, als bilde sich immer ... dieses, und nachher das Flechtenroth.

Die weinrothe Flüssigkeit enthält nun 3 ver-...dene Stoffe, nähmlich: a) Flechtenroth, b) eine

eigene gelbliche Substanz, und c) eine weinrothe Materie, die sich in Flechtenroth verwandeln läſst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, bis sie unklar zu werden anfängt, und alsdann kohlensaures Ammoniak in fester Form zugesetzt, so lange sich noch durch dessen Auflösung ein Niederschlag bildet; dieser entsteht auch durch Kochsalz, Salmiak und andere Salze.

Der Niederschlag besteht aus einer Verbindung von Flechtenroth mit der gelben Substanz, die sich nicht eher durch Ammoniak trennen lassen, als bis sie erst in Alkohol aufgelöst waren, welcher damit eine carmoisinrothe Flüssigkeit bildet. Dieselbe wird wieder eingetrocknet, und nun löst Ammoniak das Flechtenroth mit Hinterlassung der gelben Substanz auf. Den Farbstoff erhält man durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung. So dargestellt, hat er eine dunkelrothe, etwas in's Violette spielende Farbe. In Wasser ist er schwerlöslich. Alkohol löst ihn mit einer feurigen, carmoisinrothen Farbe auf, und läſst ihn nach dem Abdampfen mit derselben Farbe und glänzend zurück, so daſs er in reflectirtem Licht in gewisser Richtung einen rothgelben Metallglanz zeigt. In Aether ist er unlöslich; allein Alkalien lösen denselben mit einer prächtig violetten Farbe auf. Säuren schlagen ihn daraus als ein feines, feurig carmoisinrothes Pulver nieder. Von Schwefelwasserstoff wird er gebleicht, aber bei Verdunstung oder Sättigung des Gases kommt die Farbe wieder zum Vorschein.

In Betreff der gelben und der weinrothen Substanz verweise ich auf die Abhandlung.

Heeren bemerkt, daſs das Erythrin durch Kochen mit Alkohol auf eine eigenthümliche Weise verändert werde, und daſs, wenn man aus dem

Moos das Erythrin durch längeres Kochen mit Alkohol auszuziehen versuche, man eine Substanz von anderen Eigenschaften bekomme, die er *Pseudoerythrin* nennt. Diese Substanz ist krystallinisch, und bildet nicht selten grofse, wiewohl dünne Blättchen. In Wasser ist sie wenig löslich, in Weingeist leicht löslich. Für sich schmilzt sie bei +120°, aber in Wasser schmilzt sie schon bei Siedhitze. Von den Alkalien wird sie in Flechtenroth verwandelt, aber viel langsamer als das Erythrin. Sie besteht nach Liebig aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,810	20	61,5
Wasserstoff	6,334	25	6,3
Sauerstoff	32,856	8	32,2.

Bei einer Untersuchung von Lichen Tartareus fand Heeren eine dem Erythrin analoge, aber keineswegs damit identische Substanz, die auch in Ammoniak viel schwerlöslicher ist, als die aus Lichen Roccella.

Rother Farbstoff in Hypericum perforatum.

Buchner *) hat den rothen Farbstoff aus Hypericum perforatum untersucht. Um ihn darzustellen, zieht man die Blüthen zuerst mit Wasser und darauf mit wasserhaltigem Weingeist aus, trocknet sie und übergiefst sie nun mit Aether, welcher den rothen Farbstoff auszieht. Nach dem Verdunsten desselben bleibt er als eine blutrothe, etwas weiche Masse von Hypericum-Geruch und scharfem Geschmack zurück. Er schmilzt unter 100°, entzündet sich und brennt unter Zurücklassung einer schwerverbrennlichen Kohle; gibt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, desglei-

*) Buchner's Repertorium. XXXIV. 217.

chen in fettem Oel, wenn er zuvor alles Wasser verloren hat. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Die Alkalien verbinden sich damit und färben ihn grün.

Luteolin.

Chevreul*) hat aus Reseda luteola einen gelben Farbstoff abgeschieden, den er *Luteolin* nennt. Er ist flüchtig und sublimirt sich in Nadeln; die längeren sind durchsichtig, blafs gelb; die kleineren, dichter vereinigten sind dunkler gelb und haben ein sammtartiges Ansehen. In Wasser ist das Luteolin löslich; die Auflösung ist wenig gefärbt, gibt aber auf Seide und Wolle, die mit Alaun gebeitzt sind, eine schöne jonquillegelbe Farbe. Auch in Alkohol und Aether ist es mit gelber Farbe löslich. Mit Säuren ist es verbindbar. Mit Kali gibt es eine goldgelbe Verbindung, die durch den Sauerstoff der Luft allmählig verändert wird. Durch doppelte Zersetzung läfst er sich auf andere Basen übertragen.

Morin.

Auch aus Morus tinctoria erhielt Chevreul einen krystallisirenden gelben Farbstoff, den er *Morin* nennt. In Wasser ist er löslicher als das Luteolin, und seine Auflösung oxydirt sich in der Luft und wird orangeroth.

Amygdalin.

Robiquet und Boutron-Charlard**) haben in den bitteren Mandeln eine eigene krystallisirende Substanz gefunden, die sie *Amygdalin* nennen. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Nachdem man zuerst das fette Oel ausgeprefst und die letzten Antheile davon durch Aether ausgezogen hat, kocht man die Masse 4mal nach einander mit Al-

*) Journal de Chimie med. VI. 157.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 359.

hol aus *), welcher Alles aufnimmt, was dieses ...ungsmittel aufzunehmen vermag. Aus der ersten ...kochung setzt sich beim Erkalten eine Portion ...ygdalin als krystallisirte Masse ab. Die Alkohol-...ung wird im Wasserbad zur Dicke eines Syrups ...stillirt, und dieser in ein hohes und schmales ...chliefsbares Glas gegossen, worin er mit 5- bis ...chen Volumen Aether geschüttelt wird. In der ...e scheidet sich die Masse in 3 Schichten, von ...en die oberste eine Lösung eines gelblichen Har... in Aether, die zweite musig ist, und fast wie ... Masse von Kreide aussieht, und die dritte, un...te einen braunen, dicken Syrup bildet, der eine ...centrirte Auflösung eines syrupartigen Zuckers ist. ...dem man diese Schichten von einander getrennt ... legt man die kreideartige auf Löschpapier, ...löst darauf die Masse in kochendem Alkohol, ...s sich das Amygdalin, theils beim Erkalten, ... beim Verdunsten, in kleinen weifsen, glän...en Krystallnadeln absetzt. Die in der Abhand... angegebenen Eigenschaften desselben sind: Es ...eckt anfänglich süfslich, hintennach bitter, mit ...den bitteren Mandeln eigenthümlichen Bitter... Es ist geruchlos, nicht flüchtig, wird in trock... Zustande nicht von wasserfreiem Chlorgas ver...t, wohl aber, wenn Wasser mitwirkend ist; ...kaustischem Kali entwickelt es beim Erwärmen ...moniak, allein aus dem Alkali läfst sich hernach ...s durch Säuren niederschlagen. Salpetersäure ...etzt dasselbe, und man erhält ein wenig Ben...säure, aber keine Oxalsäure. Dafs es in Aether ...löslich und in Alkohol löslich sei, sieht man aus

*) Weder die Menge noch Gradzahl des Alkohols sind an...ben.

der Bereitungsweise, und daſs es in Wasser löslich sein müsse, läſst sich daraus schlieſsen, daſs es die Verfasser anfangs für Mannazucker hielten. Nach Henry d. J. und Plisson besteht es aus:

		Atome.
Kohlenstoff	58,5616	19
Wasserstoff	7,0857	28
Stickstoff	3,6288	1
Sauerstoff	30,7238	7
	99,9999.	

Robiquet und Boutron bezweifeln aber die Richtigkeit dieser Analyse, da sie, im Vergleich mit der Menge Ammoniak, die Alkali mit dem Amygdalin entwickelt, zu wenig Stickstoff gegeben habe.

Sie vermuthen, daſs durch die Mitwirkung irgend einer Substanz, die ihnen bei dieser Untersuchung entgangen sei, das Amygdalin vom Wasser in Bittermandelöl verwandelt werde, weil a) das Amygdalin nicht in den süſsen Mandeln enthalten sei; b) weil, nachdem es mit Alkohol aus den bitteren Mandeln ausgezogen sei, man daraus kein Oel mehr erhalte; c) weil es, gleich dem Oel, den eigenthümlichen Geschmack der bitteren Mandeln habe, und d) weil beide mit Salpetersäure Benzoësäure geben, wiewohl das Amygdalin weniger als das Oel. — Es ist wirklich zu beklagen, daſs eine Untersuchung von so interessanter Art, wie diese, nicht zu der Vollendung gebracht ist, die man gegründeterweise hätte erwarten dürfen.

Salicin. Im Jahresb. 1830, p. 222., erwähnte ich, daſs Buchner in Salix pentandra eine eigene, nicht krystallisirende Substanz gefunden habe, die er Salicin nannte. Im Laufe des Jahres 1830 ist unter demselben Nahmen eine andere Substanz bekannt ge-

worden, entdeckt von Leroux*) in Salix Helix, die in farblosen Krystallen erhalten wird, und nach den damit angestellten medicinischen Versuchen fast dieselbe fiebervertreibende Kraft wie die Chininsalze haben soll. Man scheint wohl vermuthet zu haben, dafs Buchner's Salicin dasselbe sei, wie das von Leroux, nur noch nicht rein genug, um krystallisiren zu können; allein bis jetzt wollte es nicht glücken, aus Salix pentandra und mehreren anderen bei uns wachsenden Species dieses Genus jene Substanz darzustellen. Auch Braconnot machte in dieser Hinsicht vergebliche Versuche.

Leroux zog das Salicin auf folgende Weise aus: 4 Pfund trockne, zerstofsene Rinde wurden mit 15 Pfund Wasser, dem 4 Unzen kohlensaures Kali zugesetzt waren, gekocht; der filtrirten Flüssigkeit wurden 2 Pfund Bleiessig zugesetzt, filtrirt, das meiste Bleioxyd durch Schwefelsäure, und der Rest desselben durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die Essigsäure wurde durch kohlensauren Kalk gesättigt, die Auflösung filtrirt, abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, mit Knochenkohle gekocht, kochendheifs filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt, worauf das Salicin anschofs. Man sieht, wie höchst irrational dieser ganze Prozefs war. Leroux hielt die Krystalle für ein schwefelsaures Salz von Salicin; allein Gay-Lussac und Magendie wiesen das Irrige dieser Meinung nach, indem sie zeigten, dafs das Salicin gar keine Salzbasis ist.

Unsere Kenntnisse von der Natur dieser Substanz verdanken wir hauptsächlich einer ganz vor-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 440.

trefflichen Arbeit, die Braconnot *) darüber bekannt gemacht hat. Er fand das Salicin auch in der Rinde der Zitterpappel, woraus es in sehr bedeutender Menge erhalten werden kann. Der Grund, es darin aufzusuchen, war, daſs in Nordamerika Populus tremuloïdes als ein fiebervertreibendes Mittel angewendet wird, und mit unserer gewöhnlichen Zitterpappel, Populus tremula, sehr groſse Aehnlichkeit hat. Aus dieser Rinde erhält man das Salicin auf folgende Art: Das Decoct der Rinde wird so lange mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; darauf wird filtrirt und aus der filtrirten Flüssigkeit das Bleioxyd durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Die Flüssigkeit wird alsdann abgedampft, zuletzt mit etwas Blutlaugenkohle gekocht und kochendheiſs filtrirt, worauf beim Erkalten das Salicin krystallisirt.

Das Salicin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, weiſsen Schuppen, die unter dem Microscop rechtwinklig und an den Seiten entkantet erscheinen. Wenn es aus einer sehr schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit anschieſst, so erhält man es in ziemlich groſsen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen. Zur Auflösung bedarf es 14 Th. Wasser von $+17^{\circ}$. In Alkohol löst es sich nicht besser auf. Von Essigsäure und Salzsäure wird es in gröſserer Menge aufgelöst als von Wasser; allein nach der freiwilligen Verdunstung schieſst das Salicin unverändert wieder an. Salpetersäure löst dasselbe schon in der Kälte auf, ohne besonders zersetzend darauf einzuwirken, und wenn die Säure mit einer Basis gesättigt wird, kann man es daraus wieder krystallisirt erhalten. Von etwas verdünnter Schwefelsäure wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 296.

das Salicin in ein feines, weißes Pulver verwandelt, welches in Alkohol löslich ist, und nach Verdunstung desselben daraus wieder pulverförmig erhalten wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin aufgelöst und zersetzt; es entsteht eine purpurrothe Auflösung, woraus Wasser eine rothe Substanz niederschlägt, die weder in reinem Wasser, noch Alkohol, noch Säuren oder Alkalien auflöslich ist.

In der Wärme wird das Salicin von Salpetersäure zersetzt; es entsteht viel Kohlenstickstoffsäure und sehr wenig Oxalsäure. Durch kochende Salzsäure wird es in denselben pulverförmigen Stoff, wie durch etwas verdünnte Schwefelsäure verwandelt. Mit Alkali verbindet sich das Salicin, die Verbindung krystallisirt nicht mehr; wird aber das Alkali gesättigt, so erhält man das Salicin unverändert wieder. Es fehlt ihm durchaus die Eigenschaft, Säuren oder Alkalien zu sättigen.

Nach einer von Pelouze und Jules Gay-Lussac *) (Sohn des berühmten Chemikers) angestellten Analyse besteht das Salicin aus:

		Atome.
Kohlenstoff	55,491	2
Wasserstoff	8,184	4
Sauerstoff	36,325	1.

Braconnot fand, daſs das Salicin ferner erhalten werden könne aus Salix Helix, amygdalina

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV. 220. Nach ihrer Angabe braucht das Salicin 18 Th. Wasser von + 19° zur Auflösung, und ist in kochendem in fast allen Verhältnissen löslich. In Aether und Terpenthinöl ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei etwas über + 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, wird es gelb und spröde wie Harz.

und fissa. Aber aus den Species: alba, triandra, fragilis, viminalis, capräa, babylonica, bicolor, incana, daphnoïdes und russiliana, erhielt er es nicht. Unter den Populusarten wurde es in tremula, alba und graeca gefunden, aber nicht in angulosa, nigra, virginica, monilifera, grandiculata, fastigiata und balsamea.

Auch Peschier *) hat Versuche über das Salicin bekannt gemacht, welches er für eine Basis hält, und erwähnt seiner Salze mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Salzsäure. Ich verweise nur auf die Abhandlung, da die Resultate wahrscheinlich auf einem Irrthum beruhen.

In seiner Arbeit über die Zitterpappel-Rinde führt Braconnot noch zwei andere Substanzen an, von denen die eine neu ist, die andere aber längst bekannt, nur in der französischen Chemie noch mit keinem bestimmten Nahmen belegt gewesen zu sein scheint. Die erstere derselben nennt er Populin, die zweite Corticin.

Populin. Das *Populin* wird aus der von Schwefelsäure sauren Flüssigkeit erhalten, woraus sich das Salicin abgesetzt hat; indem man nähmlich die Säure mit kohlensaurem Kali sättigt, fällt das Populin nieder, welches man auf ein Filtrum nimmt, mit etwas kaltem Wasser auswäscht, in kochendem auflöst und kochendheifs filtrirt; beim Erkalten setzt es sich in feinen, weifsen, nadelförmigen Krystallen ab.

Man kann es auch aus dem Laub der Zitterpappel erhalten, und zwar in gröfserer Menge. Das Laub wird mit Wasser gekocht, das Decoct mit essigsaurem Blei gefällt, das überschüssige Blei durch

*) Journal de Ch. medic. VI. 651.

hwefelwasserstoff abgeschieden, und die Flüssig-
t zur dünnen Syrups-Consistenz abgedampft.
im Erkalten setzt sich daraus das Populin in Ge-
t eines voluminösen Niederschlags ab, aus dem
die Flüssigkeit auspreſst. Die ausgepreſste
se wird in dem 160fachen Gewicht kochenden
ssers aufgelöst, etwas Knochenkohle zugesetzt, ei-
Zeit lang gekocht, und die Flüssigkeit kochend-
s filtrirt, worauf sie beim Erkalten Populin in
ge absetzt.

Das Populin ist farblos, leicht, weich und vo-
inös, von süſsem Lakrizgeschmack, und braucht
0 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Die Auf-
ng fällt nicht die Metallsalze; wird sie mit Koch-
gesättigt, so krystallisirt die darin enthaltene
e Menge Populin heraus. Es ist in 70 Th.
nden Wassers löslich. Auch ist es in kochen-
lkohol viel löslicher als in kaltem, so daſs die
r Wärme gemachte Auflösung beim Erkalten
t. Von verdünnten kalten Säuren wird es in
erer Menge aufgelöst, als von Wasser. Aus
r Auflösung in Essigsäure wird es von Wasser
lt; aus verdünnter Schwefelsäure und Salpeter-
e von Alkali. Concentrirtere Säuren wirken
f genau so, wie auf Salicin, und es entsteht da-
derselbe weiſse, pulverförmige und derselbe ro-
Stoff, wie von Salicin. Mit Salpetersäure ent-
t Kohlenstickstoffsäure, aber keine Oxalsäure.

Beim Erhitzen schmilzt das Populin zu einem
losen Liquidum; später entzündet es sich und
rennt mit Flamme und einem eigenen aromati-
en Geruch. Bei der trockenen Destillation gibt
ein Oel, welches gesteht und krystallisirt, und
einem Oel von Persicogeruch, und aus Krystal-
von Benzoësäure besteht.

In Betracht dieser beiden Destillationsproducte vergleicht Braconnot das Populin mit dem Amygdalin. Er berichtet ferner, dafs er bei einem Versuche, aus dem Pappeldecoct Salicin zu erhalten, dasselbe mit Kalkmilch vermischt und einige Zeit darauf filtrirt, mit Bleizucker gefällt, und das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen habe; das Salicin sei, wie bei der andern Methode, herauskrystallisirt; allein aus der alkalischen Mutterlauge habe Schwefelsäure Benzoësäure niedergeschlagen, die auf andere Weise nicht erhalten werde, und wovon auch im Décoct keine Spur zu entdecken gewesen sei. — Es ist sehr möglich, dafs sowohl das Amygdalin als das Populin Benzoësäure-Verbindungen sind, von analoger Art wie die starren Aetherarten, die durch Reagentien und Wärme auf mannigfaltige Weise modificirt werden können.

Corticin. Das *Corticin* ist in dem Alkohol-Decoct der Zitterpappelrinde enthalten, und wird von Braconnot für identisch mit dem rothen Farbstoff der China gehalten, welcher der Absatz des Chinagerbstoffs ist, und wornach es also wahrscheinlich wird, dafs das Corticin nichts Anderes als ein in der Rinde gebildeter Absatz vom Gerbstoff und Extractivstoff ist.

Columbin. Wittstock *) hat in der Columbowurzel eine krystallisirende Substanz entdeckt, die er *Columbin* nennt. Es wird auf folgende Weise dargestellt: Columbowurzel wird mit Alkohol von 0,835 ausgekocht und die Auflösung im Wasserbad bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt; dieser Rückstand setzt nach einigen Tagen das Columbin in gelbbraunen Krystallen ab. Man spült sie mit Wasser ab und löst sie wieder in kochendem Alkohol auf, dem man etwas Beinschwarz

*) Poggendorff's Annal., XIX. 298.

schwarz zusetzt; worauf das Columbin in farblosen, vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschiefst *). Man kann es schon aus einigen Drachmen der Wurzel erhalten, wenn man sie mit Aether extrahirt, und die Auflösung freiwillig verdunsten läfst.

Das Columbin besitzt keinen Geruch, aber einen äufserst bitteren Geschmack; es ist weder sauer noch basisch. Es schmilzt wie Wachs, und wird bei der Destillation wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen zerstört, ohne Ammoniak zu geben. Es verbrennt ohne Rückstand. In der Kälte wird es sowohl von Wasser als Alkohol und Aether nur sehr wenig gelöst; im Kochen löst Alkohol zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{40}$ seines Gewichts davon auf. Auch ist es in flüchtigen Oelen löslich. Essigsäure ist sein bestes Lösungsmittel; beim Verdunsten der Säure schiefst es sehr regelmäfsig an. Diefs ist ein gutes Reinigungsmittel, wenn das Columbin aus Aether oder Alkohol durch Fett verunreinigt erhalten wird. Schwefelsäure färbt dasselbe zuerst gelb und alsdann dunkelroth, indem sie es auflöst. Wasser schlägt aus der Säure eine rostgelbe Substanz nieder. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. löst dasselbe auf, ohne bedeutend zersetzend darauf zu wirken. Von kaustischem Alkali wird es aufgelöst, und von Säuren daraus wieder niedergeschlagen.

Da diese Substanz wahrscheinlich den wirksamen Bestandtheil der Columbowurzel ausmacht, so ist es von Wichtigkeit, denselben vollständig ausziehen zu können. Wird die Flüssigkeit, woraus das Columbin krystallisirt ist, gemengt mit Knochen-

*) Eine Beschreibung der Krystallform hat Gust. Rose geliefert (Poggend. Annalen XIX. 441.).

kohle und Glaspulver, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und dieser halb pulverförmige Rückstand mit Aether extrahirt, so hinterläfst dieser nach dem Abdestilliren eine aus Columbin und Fett bestehende Masse, aus der sich ersteres durch Essigsäure ausziehen läfst. 16 Unzen Wurzel gaben 1 Drachme Columbin. Nach Liebig besteht dasselbe aus Kohlenstoff 66,36, Wasserstoff 6,17, und Sauerstoff 27,47 = 7 CH + O.

Cinin. Unabhängig von einander haben Kahler und Alms *) im Semen Cinae eine krystallisirbare Substanz entdeckt, die man *Cinin* nennen könnte. Alms erhielt dasselbe krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke concentrirten Alkohol-Auflösung vom Saamen, und Kahler erhielt es, nebst Fett, in dem nach Verdunstung der Aetherlösung bleibenden Rückstand. Durch Auflösung in, mit etwas Salzsäure versetzten Alkohol von 0,0896 wurde es rein von Fett, und in sternförmig vereinigten, durchsichtigen, seideglänzenden, gelblichen Nadeln erhalten. Es hat weder Geruch noch besonderen Geschmack; beim Erhitzen schmilzt es zu einer braunen, ölartigen Masse, und sieht nach dem Erkalten wie Bernstein aus. Es verbrennt mit Flamme. Von Wasser wird es nicht aufgelöst; dagegen aber von Aether und Alkohol, und diese Auflösungen schmecken bitter. Auch in Terpenthinöl ist es löslich, nicht aber in fetten Oelen. Bei gelinder Wärme wird es von verdünnten Säuren aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Mit Hülfe von Wärme ist es in kaustischem Ammoniak löslich; nicht in den fixen Alkalien.

Arthanatin. In den Wurzeln von Cyclamen europaeum und

*) Brandes Archiv. XXXIV. 318.

...ula veris hat Saladin *) eine krystallinische ...stanz entdeckt, die er *Arthanatin* nennt. Auf ...ende Weise ward es erhalten: das Wasserextract ... Wurzelknollen von Cyclamen europaeum wird ... Alkohol gekocht, der, nachdem er theilweise ...stillirt und darauf freiwillig verdunstet ist, das ...natin in Gestalt vieler kleiner, weifser, kry...nischer Punkte absetzt. Diese Substanz braucht ... Th. Wassers zur Auflösung, ist in Alkohol ... löslich, in Aether und fetten und flüchtigen ...n unlöslich. Die Alkohol-Lösung schmeckt ...st bitter, und gibt weder saure noch basische ...tionen. Sie wird sowohl von Wasser als Aether ...ällt. Galläpfelinfusion fällt dieselbe vollständig ... Von Schwefelsäure wird das Arthanatin roth, ...alpetersäure gibt es Oxalsäure, und von Pflan...säuren wird es leichter aufgelöst als von Wasser.

Asparagin.

...Ueber die Bildung des Asparagins oder Althäins ...lthäwurzel hat Wittstock **) Untersuchun...gestellt. Zieht man, nach ihm, die Wurzel ... mit Alkohol und darauf mit Wasser aus, so ... man kein Asparagin, weder im Alkohol, noch ...Wasser. Eben so wenig kann es erhalten wer... wenn die Infusion mit Kalkwasser gemacht, ... die während des Verdunstens entstandene Säure ... Zeit zu Zeit mit Kalkwasser abgestumpft wird; ...ern nur dann, wenn man die wäfsrige Infusion ...rend der Behandlung von selbst sich säuern läfst, ... bei ihrer Concentration in bedeutendem Maafse ... findet. Wittstock bekam weit mehr Aspa...n, als seine Vorgänger, wenn er die Mutter...ge, nachdem es sich abgesetzt hatte, in Wasser

*) Journal de Ch. med. VI. 418.

**) Poggendorff's Annal. XX. 346.

löste, mit Bleizucker ausfällte, vom Blei zuerst mit Schwefelsäure, und zuletzt mit Schwefelwasserstoff befreite und zur Syrupsconsistenz abdampfte, wobei die anfänglich eingetretene Weingährung unterbrochen wurde. Der Syrup gestand gänzlich zu einer Masse von Krystallen, die sich vermittelst Alkohols vom Wasserextract trennen liefsen und Asparagin in Menge gaben. Aufser Asparagin bekam Wittstock noch eine andere weifse, krystallinische Substanz, dieselbe, die Plisson Asparagine amorphe und translucide nannte, und in die, nach ihm, das Asparagin durch Kochen mit Wasser und Magnesia verwandelt wird. Diese Substanz war ganz einfach aspartinsaure Talkerde.

Da Wittstock bei seinen Versuchen in der Althäwurzel Zucker, Schleim, Pflanzenleim u. a. fand, so vermuthet er, dafs das Asparagin ein Product der bei der Analyse statt findenden gegenseitigen Wirkung dieser Substanzen auf einander, und nicht ein Educt sei, und er hält es namentlich für wahrscheinlich, dafs es aspartinsaures Ammoniak sei, in welches es von Alkali zersetzt werde, wenn es auch Plisson nicht glückte, dasselbe aus Ammoniak und dieser Säure darzustellen. Wittstock bemerkt, dafs er mit Versuchen zur näheren Ausmittelung dieses Gegenstandes beschäftigt sei.

Eine hiermit in nahem Zusammenhang stehende Arbeit ist eine von Henry d. J. und Plisson bekannt gemachte Monographie des Asparagins *). Das Bemerkenswertheste darin ist, dafs sowohl Schwefelsäure als Kali das Asparagin in Ammoniak und Aspartinsäure verwandeln, ohne dafs dabei ein anderer, neu gebildeter Körper zu entdecken wäre.

*) Journal de Pharm. XVI. 713.

Geschieht die Auflösung in der Kälte, so kann das Asparagin noch durch eine Säure niedergeschlagen werden; geschieht sie aber in der Wärme, oder wird sie einige Zeit stehen gelassen, so erhält man nur Aspartinsäure. Diefs stimmt zwar mit Wittstock's Ansicht überein; allein da sie fanden, dafs sich auch Ammoniak wie Kali verhält, indem beim Erhitzen damit das Asparagin zerstört wird, so möchte es fast scheinen, als bestände zwischen Asparagin und aspartinsaurem Ammoniak ein analoger Unterschied, wie zwischen cyansaurem Ammoniak und Harnstoff, als enthielten nähmlich beide dieselben Bestandtheile in gleichen relativen Quantitäten, aber auf andere Weise verbunden.

Nach ihnen hat das Asparagin folgende Zusammensetzung:

		Atome.
Kohlenstoff	38,3853	6
Wasserstoff	6,2398	12
Stickstoff	22,4627	3
Sauerstoff	34,4135	4
	101,5013.	

Vergleicht man mit diesen Angaben ihre p. 227. angeführte Analyse der Aspartinsäure, so ergibt sich offenbar, dafs entweder jene oder diese Analyse sehr unrichtig sein müsse; denn nachdem sich das Asparagin durch Ammoniakverlust in Aspartinsäure verwandelt hätte, würde diese dessen ungeachtet weniger Kohlenstoff als das Asparagin enthalten, und ein angenommener Zuschufs von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnifs wie im Wasser, würde nicht auf eine so genügende Weise zur Erklärung ausreichen, dafs daraus eine Annäherung zu den bei der Analyse gefundenen Zahlen hervorginge

Coloquinten-bitter.

Herberger *) gibt eine neue Methode an, wie aus den Coloquinten der bittere Stoff reiner, als man ihn bisher erhielt, darzustellen sei. Das Wasserextract von Coloquinten wird mit Alkohol ausgezogen, dieser abdestillirt, und der Rückstand in vielem und etwas lauem (nicht kochend heifsem) Wasser aufgelöst; die Flüssigkeit wird darauf filtrirt und mit neutralem essigsauren Blei gefällt. Der bittere Stoff bleibt in der Flüssigkeit und wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, filtrirt und zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampft. Durch Zusatz von etwas überschüssigem kaustischen Ammoniak wird der bittere Stoff in gelben Flocken niedergeschlagen; man befreit ihn durch Pressen von der Flüssigkeit, löst ihn in Alkohol und dampft zur Trockne ab. Der so erhaltene bittere Stoff hat im Ganzen dasselbe Ansehen und das äufsere Verhalten, wie der schon früher bekannte, nach Braconnot's Methode gereinigte; allein seine Auflösung wird nicht von Galläpfelinfusion gefällt, wie es mit dem nach des letzteren Methode bereiteten der Fall ist. Auch ist es klar, dafs, wenn der Bleizucker etwas ausfällt, und das Ammoniak etwas aufgelöst behält, was nicht Bitterstoff ist, die nach Herberger's Methode gereinigte Substanz reiner sein müsse.

Cathartin u. Cytisin.

Bei der Analyse von Anagyris foetida, Cytisus alpinus und Coronilla varia haben Peschier und Jacquemir **) einen eigenen, bitteren, nicht krystallisirenden Stoff gefunden, der nach ihnen vollkommen identisch ist einerseits mit dem von Lassaigne und Feneulle in den Sennesblättern gefundenen, sogenannten Cathartin, und andrerseits mit dem von

*) Buchner's Repert. XXXV. 363.

**) Journ. de Ch. med. VI. 65.

Chevallier und Lassaigne in Cytisus Laburnum gefundenen Stoff. Da diese Stoffe nicht krystallisiren, und im Allgemeinen extractartig, bitter und purgirend sind, so möchte es wohl gleich schwer sein zu entscheiden, ob sie identisch, oder ob sie von einander verschieden sind; auf jeden Fall wäre hierzu eine strengere Prüfung nöthig, als hier geschehen ist. Eben so will auch Hubert *) gefunden haben, daſs auch der Saft aus den Beeren von Rhamnus catharticus (Succus spinae cervinae) Cathartin enthalte.

Amanitin.

In einigen giftigen Schwämmen (Agaricus bulbosus und vernus) hat Le Tellier den giftigen Stoff aufgesucht, und ohne ihn für sich darstellen zu können, hat er ihm den Nahmen Amanitin gegeben (nach Persoon's Nahmen für diese Schwämme, Amanites). So viel geht aus diesen Versuchen hervor, daſs der giftige Stoff in Alkohol oder Aether unlöslich ist und von essigsaurem Blei nicht gefällt wird, daſs der Schwamm Kalisalze enthält, und daſs diese giftige Eigenschaften bekommen, wenn sie aus seinem Extract anschieſsen, ob aber in Folge mechanischer Einsaugung des Extracts, oder in Folge einer wirklichen chemischen Verbindung mit dem Gift, läſst sich aus den Versuchen nicht schlieſsen. Als Reagens auf das Gift wandte er lebende Frösche an, in deren Zellgewebe eine Auflösung der zu prüfenden Substanz injicirt wurde, welche, wenn sie Gift enthielt, das Thier in $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde tödtete.

Zersetzung von Pflanzenstoffen durch Schmelzen mit Kalihydrat.

Gay-Lussac **) bemerkt, daſs bei der Bildung von Oxalsäure, die statt findet, wenn Pflanzenstoffe mit Kalihydrat bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden Temperatur geschmolzen

*) Journ. de Ch. med. V.

**) A. a. O. VI. 20.

werden (Jahresb. 1831, p. 183.) zugleich auch Wasser und Essigsäure gebildet werden.

Brandes *) hat gezeigt, dafs man aus Papierschnitzeln, so wie sie bei den Buchbindern in Menge abfallen, oxalsaures Kali, und daraus sehr vortheilhaft Oxalsäure gewinnen könne, wenn man die Papierschnitzeln in dem 8fachen Gewicht gewöhnlicher Seifensiederlauge einträukt, damit eintrocknet, und dann zum Schmelzen bringt.

Winkler **) hat untersucht, welche Producte entstehen, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Kalihydrat geschmolzen werden. Er fand, dafs Pollenin von Lycopodium, so wie Strychnin und Morphin in diesem Falle die Entstehung einer Säure von ganz eigenthümlichen Characteren veranlassen. Man nimmt 2 Th. Lycopodium, 1 Th. trocknes Kalihydrat und 2 Th. Wasser, verdampft erst zur Trockne, und erhitzt dann so weit, dafs die Masse gerade geschmolzen ist. Nach dem Erkalten ist sie gelbbraun und löst sich mit rothbrauner Farbe in Wasser. Die beim Schmelzen anfänglich ammoniakalisch riechende Masse besitzt nachher einen unangenehmen Geruch nach Bilsenkrautextract. Salpetersäure schlägt aus der Auflösung gelbbraune Flocken nieder, die nach dem Auswaschen und Trocknen einem hellgrauen Fett gleichen, und wie Fett schmelzen. Diese Substanz hat einen höchst widrigen, eigenthümlichen Geruch, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether, welche dieselbe nach dem Verdunsten in Gestalt eines dunkelgelben Oels zurücklassen. Das Kalisalz ist in Wasser leicht löslich, nicht krystallinisch, dunkel

---

*) Dessen Archiv. XXXII. 114.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 268.

rothbraun, in Alkohol unlöslich. Seine Auflösung wird von hineingeleitetem Kohlensäuregas nicht getrübt. Es enthält 56,8 Kali. Seine Auflösung gibt braune Niederschläge mit den Salzen von Eisenoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag enthält 82,895 Bleioxyd.

Mit Piperin und Kali scheint eine ähnliche Säure zu entstehen. Chinin zeigte ein ganz anderes Verhalten, verschieden nach ungleich starker Erhitzung, aber nicht genau genug untersucht. Bei allen diesen Versuchen wurde auch ein wenig Oxalsäure erhalten.

Weinmesser.

Tabarié *) hat zur Prüfung des Weingeistgehalts in gegohrenen, nicht kohlensäurehaltigen Getränken eine recht sinnreiche Methode angegeben. In einem graduirten Gefäfse kocht man das gegohrene Getränk so lange, bis aller Weingeist verjagt ist. Nach dem Erkalten verdünnt man es bis zu seinem ersten Volumen, und indem man sein specifisches Gewicht vor und nach der Operation vergleicht, findet man, durch Anwendung von Tabellen für das centesimale Alkoholometer, den Alkoholgehalt sehr genau. Das zu dieser Probe ausgedachte Instrument nennt Tabarié *Oenometer*.

Gährungsproducte. Analyse von Bier.

Wackenroder **) hat einige Biersorten analysirt. Beim Kochen gaben sie, nach ihm, Alkohol und Essigsäure ab, und liefsen Flocken von Pflanzeneiweifs fallen. Aus dem eingetrockneten Rückstand zog Aether etwas Fett aus. Er bestand im Uebrigen aus Stärkegummi, welches von Jod nicht gebläut wurde, Extractivstoff aus dem Getreide und dem Hopfen, Aepfelsäure und phosphorsauren Sal-

*) Annal. de Chim. et de Phys. XLV, 222.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Met. I. 356.

zen. Nach Verbrennung dieser Masse blieb $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ p. C. vom Gewicht des Biers Asche zurück, bestehend aus phosphorsaurem Kali und phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde.

Lichtenhainer Bier enthielt auf 100 Theile: 2,168 Alkohol, 0,048 Pflanzeneiweifs, 4,485 festen Rückstand, 92,299 Wasser mit ein wenig Essigsäure und Kohlensäure. Die Asche wog 0,240, und bestand aus Kalisalz 0,078 und Erdsalzen 0,162.

Jenaer Bier enthielt 2,080 Alkohol, 0,02 Pflanzeneiweifs, 7,155 Rückstand, 90,739 Wasser. Es gab 0,188 Asche, wovon 0,103 Kalisalz und 0,085 Erdsalze.

Erlanger Bier gab 3,018 Alkohol, 0,045 Eiweifs, 6,114 Rückstand, 90,793 Wasser und 0,189 Asche, wovon 0,118 Kalisalz und 0,071 Erdsalze.

Opium im Porter.

In einer Abhandlung über das Opium und seine Reagentien führt Andrew Ure *) einen Umstand an, der die gröfste Aufmerksamkeit verdient, dafs nähmlich *derjenige Porter aus Londoner Brauereien, der aus England ausgeführt wird, Opium enthalte.* Die Versuche, auf die er diese Angabe stützt, haben ihn zu der Aeufserung veranlafst: „It is difficult to resiste te evidence thus disclosed of the presence of opium in *genuine* London porter" **). Der Beweis ist folgender: Aus Londoner brown stout erhält man mit essigsaurem Bleioxyd einen grau gefärbten Niederschlag, gleich stark aus dem ächten, wie aus dem mit Opiumtinctur versetzten; *werden diese Niederschläge mit Schwefelsäure*

*) Journal of Science, Litterat. and Art. 1830. Jan. to March. p. 56. April to Juni. p. 373.

**) Es ist schwer, dem so augenscheinlich dargelegten Beweis der Gegenwart von Opium in ächtem Londoner Porter zu widerstehen.

zersetzt, so geben sie mit Eisenchlorid fast dieselbe rothbraune Farbe. Dieser Beweis ist indessen unsicher, denn die rothbraune Farbe kann eher von Essigsäure verursacht werden, als von Mekonsäure, die eine schöne rothe Farbe gibt. Es ist mir nicht bekannt, welches Aufsehen diese Angabe in England gemacht haben mag; allein in dem nächsten Heft desselben Journals hat Ure folgende, die Angabe der ersten Abhandlung halb verneinende, und von der eben angegebenen wesentlich verschiedene Thatsache einfliefsen lassen: „Es war der durch Ammoniak in Porter erhaltene Niederschlag, *aus dem ich Morphin auszog, und mit Salpetersäure eine rothe Farbe bekam*, welcher Niederschlag aus Porter erhalten wurde, der von einem eminenten Londoner Brauer *exportirt* war; dagegen in Porter von einigen anderen grofsen Brauereien habe ich keine Spur von Morphin gefunden, woraus ich schliefse, dafs diese Verfälschung keineswegs allgemein ist.“ Wiewohl diese verschiedenartigen Angaben sehr einem Versuche gleichen, durch eine dem Falle angepafste Entschuldigung von einer falschen Angabe zurückzukommen, die eben so wenig Vertrauen verdient, wie die Beschuldigung selbst, so kann dadurch doch keineswegs der Verdacht entfernt werden, den Ure aufserdem so positiv durch die Aeufserung bekräftigt, dafs ein eminenter Londoner Porterbrauer den nach anderen Ländern exportirten Porter absichtlich mit Opium vergifte. So etwas kann für die Consumenten des exportirten Porters nicht gleichgültig sein, und mufs auf die Consumtion von allem exportirten Londoner Porter Einflufs haben; denn man würde sich vor dem verfälschten nur dadurch verwahren können, dafs man allen Porter als solchen betrachtete. Eine Verfäl-

schung von dieser Art zu offenbaren, ist sehr verdienstlich, allein zufolge eines nur unzureichend bestätigten Verdachts vor dem europäischen Publicum eine Angabe als sicher hinzustellen, die einen an sich löblichen und ehrlichen Industriezweig brandmarken und ihm schaden kann, wäre ein Verbrechen, dessen sich wohl schwerlich ein Mann von Ure's Ruf zu Schulden kommen lassen möchte. Irrthümer von dieser Art sind von weit wichtigeren Folgen, als z. B. der, dafs Ure in derselben Abhandlung den durch Ammoniak in Porter bewirkten Niederschlag als hauptsächlich aus einer Form von Hordein bestehend betrachtet, während es doch bekannt ist, dafs Ammoniak aus allem Malzbier ein durch etwas Extractivstoff braun gefärbtes Gemenge von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Ammoniaktalk fällt *).

Wein. Bouïs **) führt an, dafs man in einigen Weinländern die rothe Farbe des Weins mit etwas Indigo, vermuthlich löslichem Indigblau, zu erhöhen pflege. Diefs entdeckt man dadurch, dafs die Farbe von Alkali grünblau wird; jedoch hat man dabei zu beachten, dafs, wenn man zu einem Wein, der mit Alkali grün wird, zuvor eine Säure, selbst nur Alaun, und darauf Alkali zumischt, die Farbe violett und nicht grün wird. Auch gibt man an, dafs man an einigen Orten, damit sich der Wein besser halte, auf 500 Th. Trauben, die ausgeprefst werden, 1 Th. Gyps zusetzt. Der Gyps zersetzt sich dabei nicht mit der Länge der Zeit, wie es in den mit organischen Stoffen versetzten Mineralwassern der Fall ist.

*) Vergl. m. Lehrbuch der Chemie Th. III. p. 957.

**) Journal de Chim. med. VI. 366.

François *) hat gezeigt, dafs das Langwerden des Weins von einer Portion aufgelösten Pflanzenleims, der sich absetzt, herrührt. Durch Zusatz einer kleinen Menge Galläpfel- oder Eichenrinde-Extracts kann ihm abgeholfen werden; man beugt ihm entweder vor, indem man es nach der Weinbereitung während der Klärung, ehe der Wein auf Bouteillen gefüllt wird, zusetzt, und alsdann mit Hausenblase klärt, oder man verbessert es dadurch, nachdem der Wein schon lang geworden ist. In letzterem Falle sind 10 bis 20 Gran trockenes Extract auf jede Bouteille erforderlich. Dubois, von demselben Princip ausgehend, wendet in derselben Absicht unreife Vogelbeeren an.

Reinigung von Kartoffelbranntwein.

Nach Moldenhaur **) wird das Fuselöl aus Kartoffelbranntwein durch fein geriebenen Alaun (2 Pfund auf ein Oxhoft Branntwein) vollkommen entfernt; bei Getreidebranntwein aber glückt es nicht. Hünefeld ***) hat gefunden, dafs mangansaures Kali, nach zweitägiger Einwirkung auf Branntwein, daraus vollkommen alles Fuselöl wegnahm. Von diesem Vorschlage hat Meurer †) mit Erfolg Anwendung gemacht: das mineralische Chamäleon wurde durch Schmelzen von 6 Unzen Salpeter mit 2 Unzen gewöhnlichem Braunstein gemacht, und zu 45 Maafs Branntwein von 0,9 spec. Gewicht (oder 66 Procent) zugesetzt. Nach Verlauf von zwei Tagen wurde er destillirt und dadurch vollkommener rein erhalten, als sich durch eins der anderen bekannten Mittel, Kohle, Chlorkalk, Oel etc., bewirken läfst.

---

*) Journal de Pharmacie. XVI. 154.

**) Geiger's Magazin. XXXI. 222.

***) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 139.

†) Pharmaceutisches Centralblatt. 1831. p. 63.

Salzsäureäther, Chloräther.

In einer Arbeit, die Aufmerksamkeit verdient, die jedoch ohne Wiederholung und Bestätigung der Versuche nicht als entscheidend zu betrachten ist, sucht Morin *) darzuthun, dafs diejenige Aetherart, die durch Condensation von Chlorgas mit ölbildendem Gas entsteht, vollkommen dieselbe sei, welche man erhält, wenn Chlor bei 0° bis zur Sättigung in Alkohol eingeleitet, oder wenn gewöhnlicher Aether mit einem Ueberschufs von Chlor zersetzt wird. In allen Fällen gehe, nach seinen Versuchen, dasselbe vor sich, wie wenn Chlor auf ölbildendes Gas wirke, ohne dafs es mit Wasser zu Aether oder Alkohol verbunden ist. Bekanntlich hat man aus den Untersuchungen über den Chloräther im Maximum von Chlorgehalt (das Oel aus Chlor und ölbildendem Gas) geschlossen, dafs seine Zusammensetzung $= \text{Cl} + \text{CH}^2$ sei. Nach Morin aber ist der Versuch, worauf sich diese Annahme gründet, dafs sich nähmlich die beiden Gase zu gleichen Volumen mit einander verdichten, in so fern unrichtig beurtheilt worden, als die Gase nicht in diesem Verhältnifs mit einander verbunden bleiben, sondern dafs die Hälfte des Chlors mit $\frac{1}{4}$ vom Wasserstoff Salzsäure bilde, die sich abscheide, und dafs sich das entsprechende Viertel Kohlenstoff mit der andern Hälfte des Chlors zu CCl verbinde, der wiederum mit den nicht zersetzten $\frac{3}{4}$ vom ölbildenden Gas in Verbindung trete. Dadurch entstehe die Verbindung $= \text{CCl} + 3\text{CH}$. Seine Versuche mit Chlor und Alkohol und Aether bezwecken, für diese Fälle dieselbe Bildung von Salzsäure und in demselben relativen Verhältnifs, wie bei der Vereinigung von Chlor mit dem Gase, nachzuweisen. Die angeführten Versuche sind nicht so

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 225.

scharf, daſs sie überzeugend wären, und das Resultat scheint die Aetherarten der Salzbilder von der schönen Analogie mit den übrigen zu entfernen; inzwischen beweist letzterer Umstand nicht viel, und die Hauptsache bleibt immer, mit aller Sicherheit zu beweisen, daſs bei diesen Aetherbildungen eine solche Theilung und Abscheidung von Salzsäure statt findet, wie sie Morin gefunden hat.

Aetherbildung durch electrische Wirkung.

Ueber die Entladung der electrischen Säule durch Alkohol und eine dabei mögliche Aetherbildung, hat Lüdersdorff *) verschiedene Versuche angestellt. Wasserfreier Alkohol gibt keine Spur von Aether, allein in dem von 0,809 spec. Gew. entstanden bei Anwendung von Platindräthen deutliche Spuren von Aether, der Essigäther zu sein schien. Bei Anwendung von oxydirbaren Dräthen und wasserhaltigerem Alkohol wurde nur das Wasser zersetzt und Metalloxyd gebildet. Mit Säuren versetzter Alkohol gab bei diesen Versuchen stets mehr oder weniger Aether.

Wirkung der Bromsäure u. Chlorsäure auf Alkohol.

Ueber die Wirkung der Bromsäure und Chlorsäure auf Alkohol hat Serullas **) Untersuchungen angestellt. Bekanntlich läſst sich die Auflösung beider Säuren in wasserhaltigem Alkohol durch freiwillige Verdunstung ohne gegenseitige Einwirkung concentriren. Concentrirte Bromsäure dagegen, mit wasserfreiem Alkohol vermischt, verwandelt denselben, wie Serullas fand, unter Wärme-Entwickelung und unter Freiwerden von Brom, in Essigäther. Die Einwirkung der Chlorsäure auf Alkohol war noch heftiger; derselbe wurde dadurch, unter Entwickelung von Chlor, in concentrirte Essigsäure verwandelt,

*) Poggendorff's Annal. XIX. 77.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 203.

oder unter Verbrennung zerstört, wenn seine Menge gering war. Bei diesen Zersetzungen entstand keine Kohlensäure; der Alkohol verliert nur einen Antheil Wasserstoff und nimmt Sauerstoff auf. Auch der Aether wird von Chlorsäure in Essigsäure verwandelt.

Cyanäther.

Liebig und Wöhler *) haben eine Verbindung von Cyansäure mit Alkohol beschrieben, die sie Cyanäther nennen. Man erhält ihn, wenn man das Destillationsproduct der Cyanursäure (d. h. wasserhaltige Cyansäure) unmittelbar in wasserfreien Alkohol leitet, der sich damit bis zum Kochen erhitzt, wenn man ihn nicht künstlich abkühlt. Der Cyanäther schlägt sich als ein weifses, krystallinisches Pulver nieder. In kochendheifsem Alkohol, so wie in einem Gemische von Alkohol und Aether, ist er ziemlich leicht auflöslich, und kann daraus in durchsichtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten werden. Dieser Aether besitzt weder Geschmack noch Geruch, reagirt nicht auf Lackmus, ist in kaltem Wasser unauflöslich und nur schwierig in kochendem, woraus er beim Erkalten als ein moosartiges Netzwerk herauskrystallisirt. Von heifser Schwefelsäure und Salpetersäure scheint er ohne Veränderung aufgelöst zu werden. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. In offener Luft stärker erhitzt, verflüchtigt er sich unverändert und condensirt sich in der Luft zu voluminösen, leichten, in der Luft herumfliegenden Flocken. Sein Dampf läfst sich anzünden und brennt als Flamme. Bei der Destillation in einer Retorte gibt der Cyanäther überdestillirenden Alkohol und zurückbleibende Cya-

*) Poggendorff's Annal. XX. 395.

Cyanursäure in ihrer löslichen, krystallisirbaren Modification. Von heissem kaustischen Kali wird er in Alkohol und cyansaures (nicht cyanursaures) Kali zersetzt. Auch mit Aether und wasserhaltiger Cyansäure wird diese Verbindung erhalten. Nach ihrer Analyse besteht er aus: Cyansäure 51,628, Alkohol 34,864 und Wasser 13,508 = $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{y} + \mathrm{\bar{C}\bar{H}^3 O} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Es ist klar, daſs er auch betrachtet werden kann als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol, oder von Cyanursäure, Aether und Wasser. In beiden Fällen sind darin 65,14 p. C. Cyanursäure enthalten, wie auch ziemlich nahe bei der trockenen Destillation dieses Aethers gefunden wurde.

Weinöl.

Nach einer Analyse von Liebig *) ist das schwefelsäurehaltige Weinöl, Serullas's Sulfate d'hydrogène carboné neutre (Jahresb. 1830, p. 252.), ganz so zusammengesetzt, wie Serullas angibt, nähmlich $2\dddot{\mathrm{S}} + 8\mathrm{C\bar{H}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$, und enthält auf 100 Theile: ölbildendes Gas 38,598, Schwefelsäure 55,614 und Wasser 5,788. Die von Serullas bemerkte grüne Farbe zeigte sich bei Liebig's Versuchen nicht.

Weinschwefelsaurer Baryt.

Serullas **) hat die Bemerkung gemacht, daſs weinschwefelsaurer Baryt, der über ein Jahr lang in einer verschlossenen Flasche stand, sich in fortwährender Zersetzung befand, und dabei in Schwefelsäure, schwefelsauren Baryt und freiwerdenden Aether zersetzt wurde. Diese Thatsache zeigt noch sicherer als eine der früheren, daſs die Weinschwefelsäure nicht Unterschwefelsäure enthalten könne.

Destillationsproducte. Paraffin.

Ueber einen, unter den Destillationsproducten vom Rothbuchenholz (Fagus sylvatica) aufgefunde-

*) Poggendorff's Annal. XXI. 40.

**) Journal de Ch. med. VI. 684.

nen neuen Körper hat Reichenbach *) eine ausführliche und ganz vortreffliche Untersuchung mitgetheilt. Er nennt diesen Körper *Paraffin*, von parum und affinis, wegen des Mangels an Verwandtschaft, den er gegen die meisten Körper zeigt. Auf folgende Weise wird er dargestellt:

Bei der Destillation von Buchenholz erhält man in der Vorlage drei Flüssigkeits-Schichten, nähmlich zu Oberst Brandöl, darunter Holzessig und Wasser, und zu Unterst ein zähes Gemische von Brandharz und Brandöl. Diese letztere Schicht wird für sich genommen und destillirt. Nachdem anfänglich das Brandöl übergegangen ist, fängt die Masse zuletzt an sich aufzublähen und stärkere Hitze zu erfordern; alsdann wechselt man die Vorlage und destillirt bis zu Ende. Man erhält eine mit glänzenden Krystallschuppen erfüllte, ölartige Masse. Dieselbe wird in einem gleichen Volumen Alkohol von 0,835 aufgelöst, und alsdann, unter beständigem Umrühren, mit kleineren Antheilen desselben Alkohols vermischt, bis ungefähr noch 6- bis 8mal so viel hinzugegeben ist, während dessen sich die Auflösung mehr und mehr trübt. Das Oel besteht nähmlich aus einer Auflösung von Paraffin in Brandöl, die sich mit wenigem Weingeist unzersetzt vermischen läfst, von mehr aber gefällt wird, indem sich das Oel mit dem Alkohol vereinigt, und das Paraffin sich niederschlägt. Dasselbe wird mit Alkohol abgewaschen, um es farblos oder fast farblos zu erhalten, und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, microscopischen Nadeln und Blättchen anschiefst. Es ist weifs, glänzend, zart anzufühlen, geschmack- und geruchlos, von 0,87 spec.

---

*) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. II. 436.

ht, und knetbar. Es schmilzt bei + 43°.75, starrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse icht krystallinischem Bruch; bei höherer Tem- r läfst es sich überdestilliren. Es ist schwer lich, verbrennt aber mit klarer und leuch- r Flamme. Von Chlorgas wird es nicht an- en; im Schmelzen löst es in geringer Menge fel und Phosphor auf: beim Zusammenschmel- it Kalium wird es nicht zersetzt; auch wird der von Säuren noch kaustischen Alkalien an- n. Von Aether wird es aufgelöst, der sein hes Gewicht davon aufnimmt. 100 Th. was- ier Alkohol lösen im Kochen 3,45 Th. davon und beim Erkalten scheidet es sich wieder , dafs die ganze Masse zu gestehen scheint. centiger Alkohol behält bei + 20° nur $\frac{1}{5}$ p. C. Gewichts davon aufgelöst. In flüchtigen und Oelen ist es auflöslich, auch läfst es sich mit Fett, Wachs, Wallrath, Colophon zusammen- zen; nicht aber mit Naphthalin, Pech, Cam- oder Benzoëharz. Reichenbach hält es für h, dafs dieser Körper künftig einmal zur Lich- und als Basis zu Einschmierungen bei Frictionen dung finden werde. Er kann aus allen Holz- erhalten werden, und keineswegs in so gerin- Menge, dafs nicht Methoden zu seiner vortheil- n Darstellung aufzufinden sein möchten.

Die Analyse dieses Körpers, in Betreff seiner ntaren Bestandtheile, wird unstreitig in theo- cher Hinsicht sehr wichtige Resultate liefern.

Ueberreste von zerstörten Pflanzenstoffen. Moder.

Boullay d. J. *) hat Versuche über den Mo- beschrieben, den er, nach der ebenfalls ge- chten Benennung Ulmin, Acide ulmique, Ulmin-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 473.

säure, nennt. Er darf nicht mit dem Absatz des Gerbstoffs und der Extracte verwechselt werden. Allein von gleicher Natur ist, nach Boullay, die Substanz aus der Dammerde, der Umbra, dem Torf, die durch Kochen von kaustischem Kali mit Sägespähnen erhaltene Substanz, der Farbstoff im ungebleichten Garn, im Rufs; auch sei sie enthalten in den Producten von der Destillation des Holzes, und entstehe durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz, Stärke, Rohrzucker, Alkohol, und von Alkali auf Traubenzucker. — Hätte Boullay, statt alle diese Substanzen zusammen zu werfen, eine nähere Untersuchung des Moders aus der Dammerde vorgenommen, so möchte er wohl hier mehrere, von einander verschiedene Substanzen gefunden haben. Nichts leitet mehr irre, als zu grofse Verallgemeinerung bei speciellen Untersuchungen. Boullay's Ulminsäure besteht aus 56,7 Kohlenstoff und 43,3 Wasser, also in demselben relativen Verhältnifs wie in der Galläpfelsäure, mit dem Unterschied jedoch, dafs erstere eine gröfsere Anzahl von Atomen enthält. Zur Bestimmung der Atomen-Anzahl sättigte er Kali mit Ulminsäure, und fällte damit Blei-, Silber- und Kupfer-Salze; die Niederschläge wurden analysirt und waren zusammengesetzt aus:

	Kupfersalz.	Bleisalz.	Silbersalz.
Säure	89,5	73,14	71,43
Basis	10,5	26,86	28,57.

Nach den beiden letzteren, unter sich etwas übereinstimmenden, würde die Säure 14mal den Sauerstoff der Basis enthalten, $= C^{28}H^{28}O^{14}$; allein nach der Analyse des Kupfersalzes, die er für die richtigste hält, betrüge der Sauerstoff das 15fache von dem der Base, und die Formel wäre $C^{30}H^{30}O^{15}$. Um jedoch zu zeigen, wie wenig zuverlässig diese

-nung ist, ist zu bemerken, dafs alsdann die be-
-nete Zusammensetzung des Kupfersalzes zu 88,9
-re und 11,1 Oxyd ausfällt, was um mehr als
C. vom Versuch abweicht, und also anzeigt,
dieser Untersuchung noch sehr unsichere Data
-runde liegen; denn 0,6 p. C. bei einer in die-
Absicht angestellten Analyse ist ein ungefähr
-al gröfserer Fehler, als für einen blofsen Beob-
-ungsfehler zugegeben werden könnte. Nach der
-lyse werden 100 Th. Kupferoxyd von 852,38,
nach der Rechnung von 800,9 Ulminsäure ge-
-t, was eine Differenz von $\frac{1}{2}$ auf 8 ausmacht,
eine ganz aufserordentliche Abweichung ist. —
-bin überzeugt, dafs sich noch Viele fruchtlos mit
Moder und den damit analogen Körpern ver-
-n werden, bevor wir zu einem reinen theore-
-n Resultat darüber kommen.

Honigsteinsäure.

Liebig und Wöhler *) haben die Honigstein-
-analysirt, mit dem merkwürdigen Resultat, dafs
50,51 Kohlenstoff und 49,79 Sauerstoff, ohne
-erstoff, zusammengesetzt oder = C^4O^3 ist,
dafs sie den Kohlenstoff mit halb so viel Sauer-
als in der Oxalsäure verbunden enthält, oder
der Bernsteinsäure gleiche Zusammensetzung hat,
man aus dieser den Wasserstoff wegnimmt.
Controle der Analyse wurde auch honigstein-
-res Ammoniak mit Kupferoxyd verbrannt, und
-ei Kohlensäuregas und Stickgas im Verhältnifs
4:1 erhalten, wodurch sowohl die Richtigkeit
Zusammensetzung, als das daraus berechnete
-gewicht entscheidend erwiesen wird.

Organischer

Brandes **) hat die organische Substanz un-

*) Poggend. Annalen. XVIII. 161.
**) A. a. O. XIX. 93.

Stoff in Mineralwassern.

tersucht, die aus dem Badeschlamme vom Bade zu Tatenhausen erhalten wird, und ihren Ursprung vom Wasser hat, worin sie aufgelöst vorkommt, und woraus sie sich, wenn das Wasser zu Tag kommt, in Verbindung mit Eisenoxyd niederschlägt. Um sie rein darzustellen, übergiefst man den Schlamm mit schwachem Ammoniak, wodurch er aufquillt und sich als eine schlammige Masse von Sand und Unreinigkeiten trennen läfst. Diese löst man mit Hülfe von Wärme in kaustischem Kali oder Ammoniak auf, wodurch Eisenoxyd und Erden abgeschieden werden, filtrirt, und setzt Essigsäure hinzu, welche eine nicht unbedeutende Portion Moder niederschlägt. Die Lösung wird eingetrocknet und mit concentrirtem Alkohol behandelt, welcher das essigsaure Salz auflöst, mit Hinterlassung noch einer anderen organischen, darin unlöslichen Substanz, die durch ihren Gehalt an Stickstoff ausgezeichnet ist.

Diese Substanz ist mit dunkelbrauner Farbe in Wasser löslich und trocknet damit zu einer schwarzbraunen, pechartigen, im Bruche glänzenden Masse ein. Sie besitzt wenig oder keinen Geschmack, gibt bei der Destillation Ammoniak, hat aber wenig Neigung zur Fäulnifs. In Aether und wasserfreiem Alkohol ist sie unlöslich, etwas löslich in wasserhaltigem. Von concentrirten Säuren wird sie wenig verändert; sie löst sich nur unbedeutend mit geringer Färbung darin auf. Von Salpetersäure wird sie mit Aufbrausen zersetzt; die Auflösung ist rothgelb und setzt sehr wenig Bitterstoff ab. Mit Basen verbindet sie sich sehr begierig, und ihre wäfsrige Lösung bewirkt in den Auflösungen der alkalischen und eigentlichen Erden und der meisten Metallsalze braune Niederschläge. Mit Kupfersalzen ist der Niederschlag

blau, mit Nickelsalzen hellgrün. Auch von Gallapfelinfusion wird sie gefällt.

Pflanzen u. deren Analysen.

Die Rinde von Populus Tremula ist von Braconnot [1]) analysirt worden; die Rinde von Buxus sempervirens von Fauré [2]); die Wurzelrinde von Calotropis Mudarii von Brandes [3]); Cortex brasilianus verus und adstringens, desgleichen Cortex Barbatimao von Trommsdorff [4]). Die beiden erstgenannten Rindenarten von Nees v. Esenbeck, desgleichen Cortex Jurema [5]); Cortex Corroa von Trommsdorff [6]); China de Cusco von Guibourt [7]); Cortex u. Lignum Guajaci von Trommsdorff [8]); Rad. Caïnca von Brandes und Nees v. Esenbeck [9]); die Wurzel und Blätter von Cyclamen europaeum von Saladin [10]); die Wurzel von Oenanthe crocata von Cormerais und Pihan Dufillay [11]); Urtica urens und dioïca von Saladin [12]); Thymus Serpyllum von Herberger [13]); Hypericum perforatum von Buchner [14]); Blätter und Rinde von Olea europaea von Pallas [15]); die Blätter von Coriaria myrtiflora von Peschier [16]); Cytisus alpinus, Anagyris foetida und Coronilla varia von demselben und von Jacquemin [17]); verschiedene Agarici von Le Tellier [18]); die Saa-

---

1) Annal. de Ch. et de Ph. XLIV. 296. 2) Journal de Pharm. XVI. 435. 3) Archiv. XXXI. 257. 4) Pharmaceut. Centralbl. 1831. p. 1. 5 u. 6. 5) A. a. O. 1830. p. 529—536. 6) A. a. O. 1831. p. 33. 7) Journal de Ch. med. VI. 353. 8) Brandes Archiv. XXXIII. 259. 9) A. a. O. XXXIV. 211. 228. 10) Journal de Chimie med. VI. 47. 11) A. a. O. p. 459. 12) A. a. O. p. 492. 13) Buchner's Repert. XXXIV. 22. 14) A. a. O. p. 218. 15) Pharmaceut. Centralblatt. 1830. p. 180. 16) A. a. O. p. 401. 17) Journal de Ch. med. VI. 65. 18) Journal de Pharm. XVI. 111.

menhülsen von Mimosa odorata von Ricord-M
dianna [1]); das Waizenmehl von Henry d. Ä
Parmelia esculenta von Göbel [3]); Styrax de
gotà von Bonastre [4]); der Saft von Asclepia
gantea von Ricord-Madianna [5]); der Saft
Rhamnus catharticus von Hubert [6]); die Co
nuſs von Brandes [7]); die Feigen von Bley

1) Journal de Pharmacie. XVI. 569. 2) A. a. O. p.
3) Jahrb. der Ch. u. Ph. 1830. III. 394. 4) Journ. de Ph
XVI. 89. 5) A. a. O. p. 102. 6) Journ. de Ch. med. VI.
7) Dess. Archiv. XXXII. 129. 8) Pharmaceut. Central
1830. p. 27.

Thierchemie.

Nervenkraft, ob sie in electr Strömen besteht.

David *) hat auf experimentalem Wege zu beweisen versucht, daſs die Wirkungen der Nerven auf electrischen Strömen beruhen. Der Versuch bestand darin, daſs er den Cruralnerven eines Seidenhaasen bloſs legte, ihn wohl reinigte, zwischen denselben und die übrigen Theile eine Glasscheibe legte und nun den Nerven vermittelst Platinnadeln in so weiter Entfernung von einander, als das Glas erlaubte, durchstach. Diese Nadeln hingen mit den beiden Enden eines sehr empfindlichen electromagnetischen Multiplicators zusammen, der in Ruhe blieb, als sie damit in Verbindung gesetzt wurden; dessen doppelte Nadel aber in Bewegung gerieth, sobald das Thier veranlaſst wurde, die Extremität zu bewegen, zu welcher der durchstochene Nerv ging. David nimmt an, daſs die Electricität lieber durch die besser leitende Substanz des Multiplicators, als durch das zwischen den Nadeln befindliche Nervenstück gegangen sei. — Person **) dagegen las am 28. Oct. 1830 in der französischen Akademie der Wissenschaften eine Beschreibung eines von ihm erfundenen Instrumentes zur Entdeckung schwacher und kurz dauernder electrischer Ströme vor, durch dessen Gebrauch er zu dem Resultat gelangt

*) Bulletin des Sciences naturelles. Oct. 1830. p. 14.

**) Annales de Sciences naturelles. Dec. 1830. Revue bibliographique. p. 113.

zu sein glaubt, dafs die Nervenkraft keineswegs in electrischen Strömen bestehen könne. — Vermuthlich beweist der Versuch des einen so wenig wie der des andern. David's Versuch verdiente indessen mit gröfserer Genauigkeit wiederholt zu werden, als er darauf verwandt zu haben scheint.

Färbung thier. Stoffe mit salpetersaurem Quecksilber.

Bei Versuchen mit thierischen Stoffen findet man sehr häufig, dafs die wäfsrigen Auflösungen derselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entweder nach einiger Zeit, oder bei gelindem Erwärmen sogleich, eine Art Purpurfarbe annehmen, ähnlich der, welche dasselbe Salz auf der Oberhaut hervorbringt. Lassaigne *) hat gezeigt, dafs diese Reaction nur unter der Bedingung entsteht, wenn das Quecksilbersalz die beiden Oxyde des Metalls enthält, und dafs sie mit sehr vielen, aber nicht mit allen thierischen Stoffen statt findet. Nur stickstoffhaltige zeigen dieselbe; namentlich, nach Lassaigne, Faserstoff, Eiweifs, Gehirnmark, Leim, Käse, Horn, Nägel, Wolle und Seide, seröse, schleimige und faserige Häute, Knochen, Milch. Auch mit Pflanzeneiweifs findet sie statt, und zufolge dessen auch mit dem Inneren von Mandeln und mit Mehl. Die Färbung zeigt sich nicht mit Harnstoff, Harnsäure, Allantoïssäure, Fleischextract, Cystin, Gallenzucker u. a.; desgleichen nicht mit vegetabilischen Salzbasen. Wahrscheinlich möchte eine nähere Bestimmung dieser Reaction mit der Zeit bei thierisch-chemischen Untersuchungen von Nutzen werden.

Zersetzung thier. Stoffe mit Alkali.

Nach der Angabe eines Ungenannten wird Wolle oder Seide, wenn sie mit Barytwasser gekocht werden, mit Hinterlassung einer flockigen, animalisirten (?) Substanz aufgelöst; wird alsdann die

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLV. 435.

Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so nimmt dieser einen Stoff auf, der daraus krystallisirt erhalten werden kann und alle Eigenschaften von Braconnot's Leimzucker besitzt. Das übrige ist eine braune, syrupartige Substanz. Der Leimzucker wird vom Verfasser dieser Notiz Zoomel genannt. Das Merkwürdigste in dieser Notiz besteht übrigens darin, dafs sie zu bestätigen scheint, dafs in Fällen durch die vielen Alkalien die Bestandtheile organischer Körper auf gleiche Weise wie durch Säuren umgesetzt werden.

Silber im lebenden Thierkörper.

Wedemeyer *) liefs eine epileptische Person 18 Monate lang salpetersaures Silberoxyd nehmen. Die Haut nahm allmählig eine bläuliche Farbe an, wie es nach dem lange anhaltenden Gebrauch dieses Mittels gewöhnlich zu geschehen pflegt. Die Epilepsie verschwand, allein nach einiger Zeit bekam der Kranke einen Zufall an der Leber, dazu Wassersucht und starb. Bei der Obduction fanden sich die Eingeweide, gleich der Haut, von Silber gebläut, und Brandes, der den Plexus choroideus und das Pancreas untersuchte, fand darin eine nicht unbedeutende Menge Silber.

Blut, dessen Farbstoff.

Lecanu **) hat über den Farbstoff des Blutes eine ganz interessante Arbeit mitgetheilt, worin, aufser vielem früher Bekannten, auch manche früher nicht beobachtete Umstände enthalten sind.

Er sucht zu beweisen, dafs das, was man allgemein Farbstoff nennt, und den er nach der von mir angegebenen Methode darstellt, eine chemische Verbindung einer eigenen gefärbten Materie, die er

*) Journal de Chim. med. VI. 179.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 1.

Globuline nennt, mit Eiweifs sei; diese Verbindung nennt er *Hematosin* (aus dem Grunde, weil Chevreul den Farbstoff im Campeschenholz Hematin nennt). Er bemerkt dabei, dafs dieses Hematosin, bei gelinder Wärme aus seiner Auflösung eingetrocknet, mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 100° ausgesetzt werden kann, ohne seine Löslichkeit in Wasser zu verlieren, und dafs es, mit Terpenthinöhl behandelt, seine Farbe verliert und gelb wird (wobei man jedoch alle näheren Angaben über die Art, wie der Versuch ausgeführt wurde, vermifst); endlich dafs seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure durch kochenden Alkohol so zersetzt werde, dafs sich chlorwasserstoffsaures Globulin im Alkohol auflöse, und chlorwasserstoffsaures Eiweifs farblos und ungelöst zurückbleibe. Aus der Alkohol-Lösung wird das Globulin durch in nur geringem Ueberschufs zuzusetzenden Ammoniak gefällt und ist nun rein.

Für die Darstellung seines Globulins gibt er folgende Methode an, gegründet auf die Erfahrung, dafs der Farbstoff nicht von Bleiessig gefällt werde, welche Erfahrung sich jedoch bei meinen Versuchen nicht bestätigt hat. — Auf gewöhnliche Weise von geronnenem Faserstoff befreites Blut wird mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wassers verdünnt und mit Bleiessig vermischt, wodurch das Eiweifs gefällt werden, und der Farbstoff aufgelöst bleiben soll. (Hiermit verhält es sich jedoch so, dafs die Flüssigkeit zuletzt so reich an freier Essigsäure wird, dafs ein weiterer Niederschlag verhindert wird). Das überschüssig zugesetzte Bleisalz wird mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, und die schön rothe Flüssigkeit, die nun eine Auflösung von Farbstoff und Eiweifs in Essigsäure ist, abfiltrirt. Zur Aus-

fällung des Farbstoffs wird sie mit Salzsäure vermischt, der Niederschlag gut ausgewaschen, stark getrocknet und zu wiederholten Malen mit Alkohol gekocht. Beim Verdunsten dieser Lösung erhält man den auch in Wasser löslichen chlorwasserstoffsauren Farbstoff, ganz gleich dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen, aber natürlicherweise viel weniger eiweißhaltig. Aus dieser Auflösung wird der Farbstoff durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen. Als einen Beweis, daſs er reiner als der ohne solche Umwege dargestellte sei, führt Lecanu an, daſs der aus Menschenblut 1,74 p. C. Eisenoxyd, und der aus Ochsenblut 1,4 p. C. gebe; begeht jedoch dabei den Fehler, den ganzen Gehalt an Asche für Eisenoxyd zu nehmen (presque uniquement formé de peroxide de fer). Allein dieſs ist dieselbe Menge Asche, die der Farbstoff gewöhnlich gibt, und sucht man nicht absichtlich die anderen Bestandtheile darin, so kann man sich allerdings leicht durch die rothe Farbe täuschen lassen. Wenigstens ist es gewiſs, daſs ich aus einem, nach Gmelin's Methode dargestellten Farbstoff, durch Auflösen in kochendem Alkohol und nachheriges Verbrennen, nicht bemerkenswerth mehr Eisenoxyd erhielt, als aus dem von mir früher analysirten.

In Verbindung mit dem, was schon früher über den Farbstoff des Bluts bekannt war, läſst sich aus Lecanu's Arbeit das Resultat entnehmen, daſs gleich wie der Farbstoff selbst in kochendem Alkohol löslich ist, wie L. Gmelin zuerst nachgewiesen hat, auch seine Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, und vielleicht auch die mit einer anderen Säure, in kochendheiſsem Alkohol löslich ist, und sich auf diese Weise von Eiweiſs, seinem fast steten Begleiter, reinigen läſst. Allein unmöglich

führen diese Versuche zur Annahme einer chemischen Verbindung zwischen einem färbenden Stoff und Eiweifs, die eine Umkleidung der Blutkügelchen bilde, weshalb also der neue Nahme Globulin für die Wissenschaft überflüssig wird. Hinzuzufügen ist noch, dafs alle von Lecanu vom Globulin angegebenen Eigenschaften auch mit den gewöhnlichen Angaben über den Blut-Farbstoff übereinkommen, und dafs es seine ursprünglichen Charactere nicht so gut beibehalten hat, wie der mit Alkohol ohne Salzsäure gereinigte Farbstoff, dessen ich in meinem Lehrbuch der Chemie, Bd. IV. p. 47., erwähnte.

Blutflecken von Wanzen.

Chevallier*) hat auszumitteln gesucht, ob ein Unterschied bestehe zwischen Flecken von vergossenem Blut und Flecken von zerdrückten Wanzen, eine Frage, die bei gerichtlich-medicinischen Besichtigungen vorkommen könnte. Allein es zeigte sich, dafs keine bestimmte Verschiedenheit nachzuweisen sei, wenn nicht die, dafs Flecken von Wanzen nach längerer Zeit einen Stich ins Olivenfarbene bekamen, die von reinem Blut aber braun blieben.

Mangan im Blut.

Wurzer**) fand bei der Analyse der Asche von Blut-Farbstoff Manganoxyd darin, und zwar zu $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Eisenoxyds. Er löste die Asche in Salzsäure auf, neutralisirte mit Ammoniak und fällte, unter gelinder Erwärmung, mit bernsteinsaurem Ammoniak, wodurch phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd niederfielen. Die Auflösung wurde darauf mit kohlensaurem Natron vermischt, zur Trockne abgedampft, die Masse in Wasser gelöst, und der Niederschlag geglüht; nach der Behandlung mit Sal-

*) Journ. de Ch. med. VI. 528.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 481.

petersäure hinterliefs er Manganoxyd. Zur quantitativen Bestimmung möchte wohl diese Methode nicht zuverlässig genau sein; allein sie reicht vorläufig hin, wenn sie die Gegenwart einer so grofsen Menge dieses Metalls constatirt. Fourcroy und Vauquelin wiesen Spuren davon in thierischen Stoffen nach.

Harnstoff, dessen Zusammensetzung.

Dumas *) sucht zu zeigen, dafs die richtige Ansicht von der Zusammensetzung des Harnstoffs die sei, wenn man ihn als eine Verbindung betrachte von 1 Atom Kohlenoxyd mit 1 At. einer bis jetzt unbekannten Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff, in welcher der Stickstoff mit $\frac{2}{3}$ so viel Wasserstoff wie im Ammoniak verbunden wäre, oder als eine Verbindung, die sich durch die Formel $NH^2 + \dot{C}$ ausdrücken lasse. Indem sie sich, unter Bildung von Kohlensäuregas, mit 1 At. Wasser zersetze, verwandele sich NH^2 in Ammoniak $= NH^3$, und es entstehe kohlensaures Ammoniak. Er glaubt diese Ansicht dadurch bestätigt zu finden, dafs durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Harnstoff Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak, und durch Erhitzen von kaustischem Kali mit Harnstoff kohlensaures Kali und Ammoniak entstehen. Hierdurch werde die Zusammensetzung des Harnstoffs analog mit der des Oxamids, welches er als $NH^2 + 2\dot{C}$ betrachtet, und welches auf analoge Weise durch Zersetzung von 1 Atom Wasser Oxalsäure und Ammoniak gibt. Eine solche Zusammenstellung ist gewifs nicht ohne Interesse, insofern sie dem Gedächtnifs eine leicht fafsliche Form zum Behalten darbietet; allein Dumas scheint davon noch höhere Begriffe zu hegen, glaubt damit die wahre Zusammensetzung des Harnstoffs gefunden zu haben, sagt

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIV, 273.

dafs es Wöhler zwar geglückt sei zu zeigen, der Harnstoff könne aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser zusammengesetzt werden, dafs er aber in Betreff des Zustandes, in dem sich die Elemente nach vor sich gegangener Vereinigung befinden, uns in gänzlicher Ungewifsheit gelassen habe, dafs aber die von ihm (Dumas) gegebenen Resultate hinreichend genau (assez nets) seien, unsere Vorstellung von der Zusammensetzung des Harnstoffs zu fixiren, und verspricht bald zu zeigen, dafs es noch andere, diesen analoge Typen gäbe, um welche sich alle organischen Körper ordnen würden. Gewifs wird die Wissenschaft diesem geschickten Chemiker grofsen Dank schuldig werden, wenn er Wort hält. Vorläufig würde uns schon sehr damit gedient sein, mit Sicherheit zu wissen, ob es ein gegründeter Unterschied ist, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd als $\dot{C}u\dddot{S}$ oder als $Cu\ddddot{S}$ zu betrachten. Der electronegative Bestandtheil in der letzteren Verbindung existirt so wenig für sich, wie NH^2; wird aber Eisen zum Salz gesetzt, so scheidet sich Kupfer aus, wie Jedermann weifs, gleichwie Kali Kupferoxyd ausscheidet. Um zu bestimmen, wie in einem zusammengesetzten Körper die einfachen Atome geordnet sind, mufs man offenbar etwas mehr wissen, als die Substanzen, die bei ihrer Zersetzung hervorgebracht werden, was sich schon aus der relativen Atomenzahl a priori berechnen läfst. In dem hier angeführten Fall z. B. kann man den Harnstoff als aus $\dot{N} + CH^2$, die beide existiren, zusammengesetzt betrachten. Es ist leicht einzusehen, dafs eine Säure, die sich mit Ammoniak zu verbinden strebt, oder ein Alkali, das sich mit Kohlensäure verbinden will, den Harnstoff auch so zersetzen müsse, und es ist klar,

klar, daſs das Oxamid mit $\dot{N} + CH^2$ repräsentirt werden könne, mit ähnlicher Voraussetzung in Betreff seiner Zersetzung. Uebrigens verweise ich auf das, was über denselben Gegenstand Liebig und Wöhler p. 87. geäuſsert haben.

Harnsäure.

Göbel *) hat die Harnsäure analysirt und sie zusammengesetzt gefunden aus:

		Atome.
Kohlenstoff	36,565	9
Wasserstoff	2,393	6
Stickstoff	28,279	6
Sauerstoff	32,513	6.

100 Th. harnsaures Bleioxyd fand er zusammengesetzt aus 57,224 Harnsäure und 42,776 Bleioxyd, was eine Sättigungscapacität dieser Säure zu 5,349 oder $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehalts gibt. Göbel nimmt an, das Atom oder die Verhältniſszahl der Säure sei eigentlich die Summe von $C^6H^4N^4O^4$, und das Obige nennt er das stöchiometrische Verhältniſs der Säure. Man sieht eigentlich keinen Grund zu dem letzteren oder dem stöchiometrischen Verhältniſs.

Eine andere annalytische Untersuchung dieser Säure ist, unter der Leitung von Liebig, von Kodweiſs **) angestellt worden, und scheint ein weit zuverlässigeres Resultat als die vorhergehende geliefert zu haben. Kodweiſs benutzte dabei Liebig's Apparat zur Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen. Er fand:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,79	10	40,020
Wasserstoff	2,00	6	1,908

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. I. 475.

**) Poggendorff's Annal. XIX. 1.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Stickstoff	37,40	8	37,076
Sauerstoff	20,81	4	20,996.

Als eine Mittelzahl von 7 nahe übereinstimmenden Analysen der harnsauren Salze von Kali, Natron und Baryt, fand er die Sättigungscapacität der Säure = 5,298 oder ¼ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Cyanursaurer Harnstoff.

Kodweifs fand aufserdem, dafs das, bei der trocknen Destillation der Harnsäure erhaltene Sublimat, welches nach Wöhler's Entdeckung aus Cyanursäure und Harnstoff besteht, nicht ein blofses Gemenge, sondern eine wirkliche chemische Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff ist, analog denen mit Salpetersäure und Oxalsäure, und dafs es sich direct darstellen läfst, wenn man Cyanursäure mit einer concentrirten Harnstoff-Lösung kocht, woraus beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln anschiefst. Sie ist in Alkohol leicht löslich, und wird von Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und in Cyanursäure zersetzt, welche letztere sich beim Verdünnen niederschlägt.

Mit trocknem Chlorgas gibt die Harnsäure, unter anderen Producten, festes Chlorcyan; mit Chlorwasser, in unzureichender Menge um die Harnsäure auflösen zu können, erhält man ein rothes Gemische, welches Ammoniak, Oxalsäure und einen gelatinösen Körper enthält.

Purpursäure.

Kodweifs hat auch die Zusammensetzung der Purpursäure zu bestimmen gesucht, dabei aber Resultate erhalten, die zeigen, dafs dieser Gegenstand als noch nicht vollkommen erschöpft zu betrachten sei. Er analysirte und verbrannte sowohl purpursauren Baryt als purpursaures Ammoniak, und fand, dafs die Purpursäure in beiden nicht gleich zusammengesetzt war, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Säure des Ammoniaksalzes.	Des Barytsalzes.
Kohlenstoff	39,02	36,58
Wasserstoff	2,70	2,22
Stickstoff	36,37	28,45
Sauerstoff	21,91	32,75.

Dem zufolge mufs das Ammoniaksalz noch etwas enthalten haben, was im Barytsalz fehlte. Das analytische Resultat vom letzteren hält Kodweifs für das richtigere, und diefs stimmt sehr nahe mit der Formel $C^{18}N^{12}H^{12}O^{18}$ überein. Durch Analysen vom purpursauren Baryt fand er die Sättigungscapacität der Säure = 2,53, was $\frac{1}{12}$ ihres Sauerstoffgehalts ist.

Erythrische Säure.

Ferner fand er, dafs sich Salpetersäure mit Purpursäure zu einer Doppelsäure verbinde, die, unvollständig mit Ammoniak gesättigt, die Charactere von Brugnatelli's erythrischer Säure hat. Man erhält sie, wenn man Purpursäure in verdünnter Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung bei ganz gelinder Wärme abdampft, wobei die Doppelsäure in kleinen rhomboëdrischen Krystallen von saurem und zusammenziehendem Geschmack anschiefst. In der Luft werden sie roth und verwittern; sättigt man die Säure mit Ammoniak und läfst freiwillig verdunsten, so setzen sich daraus gelbe Flocken ab, die Brugnatelli's Säure zu sein scheinen und aus Ammoniak, Purpursäure und Salpetersäure bestehen.

Vauquelin's oxydirte Harnsäure.

Wird dagegen Harnsäure mit einem Ueberschufs von Salpetersäure behandelt, so entsteht eine Verbindung von Purpursäure mit Oxalsäure, die aus einer gelben, syrupartigen, beim Erwärmen roth werdenden Flüssigkeit in farblosen Rhomboëdern anschiefst. Diese Verbindung läfst sich nicht durch directe Verbindung von Oxalsäure mit Purpursäure hervorbringen, da letztere von ersterer nicht aufgelöst wird;

löst man aber Purpursäure zuerst in Salpetersäure auf und setzt dann Oxalsäure hinzu, so krystallisirt nach einiger Zeit die oxalsaure Purpursäure heraus. Von Basen wird diese Doppelsäure in oxalsaures und purpursaures Salz zerlegt.

Aufserdem hat Kodweifs gefunden, dafs bei jeder Zersetzung von Harnsäure mit Salpetersäure zugleich Harnstoff entsteht, der nach der Sättigung der Säure mit Bleioxyd und Concentration der Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Speichel.

Hünefeld *) hat einige Versuche über den Speichelstoff, den er Ptyalin nennt, angestellt, die den von mir angegebenen, und von einigen Chemikern geleugneten Umstand bestätigen, dafs der Speichelstoff nicht von Sublimat, salpetersaurem Silberoxyd oder Gerbstoff gefällt wird. Das Silbersalz nahm dadurch eine, schnell dunkler werdende Rosenfarbe an.

Kühn **) wirft mehrere Zweifel in Betreff des Schwefelcyan - Gehalts des Speichels auf; die mit Eisensalzen entstehende Reaction schreibt er der Gegenwart eines essigsauren Salzes zu, und in der mit Königswasser zersetzten Schwefelcyanwasserstoffsäure, wie er sie vorschriftsmäfsig aus dem Speichel auszuziehen suchte, konnte er mit Barytsalzen keine deutliche Reaction hervorbringen. Ure ***) dagegen hält den Umstand, dafs Schwefelcyan im Speichel enthalten sei, durch seine Versuche für ganz aufser Zweifel gesetzt.

---

*) Jahrb. der Chem. u. Ph. 1830. III. 139.

**) A. a. O. II. 378.

***) Journal of Science, Litt. and Arts. N. S. VII. 60.

Braconnot *) hat über die Milch und die [Na]tur des Käses eine Arbeit mitgetheilt, worin man[ch]es sehr Bemerkenswerthe enthalten ist, wiewohl [vie]le seiner Angaben schon früher außerhalb Frank[re]ich bekannt waren. Nach ihm kann gewöhnlicher [Käs]e auf folgende Weise in den löslichen Zustand [ver]setzt werden: Frischer Käse wird, um alle darin [ent]haltenen fremden Materien auszuziehen, mit Was[ser] gekocht, und die gekochte, sehr zusammenge[sch]rumpfte Masse mit kochendem Wasser gut aus[ge]waschen. Zu 500 Th. dieses ausgepreßsten und [ge]schnittenen Käses werden 12 Th. zweifach koh[len]sauren Kali's und eine hinreichende Menge Was[ser]s gesetzt, und so lange gekocht, bis die Auflö[sun]g vor sich gegangen ist. Unter Entwickelung [von] Kohlensäuregas erhält man eine schleimige Flüs[sigke]it, die das Lackmuspapier deutllich röthet; diese [Lö]sung dampft man, unter beständigem Umrüh[ren], im Wasserbade ab, bis sie zu einer zähen [Mass]e geworden ist, die sich in Fäden ziehen, in [Gest]alt einer Haut auf ein Haarsieb ausspannen und [wie] Leim trocknen läßst. Braconnot ist nicht der [Mei]nung, daßs in dieser Masse eine Verbindung von [Ka]li mit den beim Käsemachen dem Käse aus der [Milc]h folgenden Säuren enthalten sei, sondern er [hält] sie für ein surcaseate de potasse, und den Käse [für] eine Säure, wie wir noch weiter unten sehen [wer]den. Diese Masse läßst sich beliebig lange un[ver]ändert aufbewahren, ist, wie der Käse vor die[se]r Behandlung, eßsbar, ist aber nun in Wasser [auf]löslich, läßst sich mit Gewürz und Zucker ver[se]tzen, und könnte so ein vortreffliches Nahrungs[m]ittel im Felde und auf Seereisen abgeben. Sie

Milch.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIII. 337.

leimt sehr stark und haftet an Glas und Porzellan so stark, daſs, wenn sie darin eingetrocknet wird und man sie daraus loszubrechen versucht, sie von der Oberfläche Stücke von Porzellan oder Glas mitreiſst.

Eine Anwendung derselben, als Leimungsmittels, die besonders Chemiker interessiren muſs, ist folgende: Ihre Auflösung wird auf Papier gestrichen und getrocknet, und aus diesem Papier alsdann Etiquetten zu Flaschen und Gefäſsen geschnitten. Nachdem diese auf der reinen Seite beschrieben sind, befeuchtet man die andere gelinde, die sich nun sogleich aufkleben läſst. Gewiſs ist dieſs die bequemste Etiquettirungsart, die man sich wünschen kann. Auſserdem läſst sich diese Masse in sehr vielen Fällen gebrauchen, wo man sonst Hausenblase anwendet. Sie eignet sich vortheilhaft zur Klärung von Flüssigkeiten, z. B. Zuckerauflösung, Weinen u. dergl.; ihre Auflösung läſst sich mit der zu klärenden Flüssigkeit vermischen, und setzt man alsdann ganz wenig Gyps in Pulverform hinzu und erwärmt gelinde, so gesteht die ganze Masse, und das Coagulum zieht sich bald zusammen und läſst die Flüssigkeit vollkommen klar. Zur Darstellung des reinen Käsestoffs aus dieser Masse gibt Braconnot folgende Vorschrift: Man löse sie in Wasser auf, läſst sie vollkommen sich klären, damit ein Antheil darin enthaltener Butter obenauf schwimme, läſst dann die geklärte Flüssigkeit ab und schlägt sie mit ein wenig Schwefelsäure nieder. Das Coagulum wird nun gewaschen, mit Wasser und der geringsten Menge kohlensauren Kali's, die zu seiner Auflösung erforderlich ist, oder selbst noch etwas weniger davon, versetzt, und erhitzt. Noch warm wird die unklare Lösung mit dem gleichen Volumen Al-

kohol *) vermischt; dabei darf sie nicht sogleich gerinnen, sondern es muſs dieſs erst im Verlaufe von 24 Stunden geschehen. Indem man alsdann die Masse auf ein leinenes Tuch bringt, flieſst die Auflösung des Käsestoffs in dem spiritushaltigen Wasser ab und läſst auf dem Tuche Butter, Fett mit etwas Käsestoff und schwefelsaures Kali zurück. Nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit bleibt eine durchsichtige, Lackmus röthende Masse zurück, die Braconnot für den reinen Käsestoff hält, der nach seiner Meinung eine Säure ist. Es ist jedoch ziemlich klar, daſs es die lösliche Verbindung von Käsestoff mit Schwefelsäure ist, welche die saure Reaction verursacht. Sie enthält auch etwas Alkali, welches nach der vollständigen Verbrennung der Masse zurückbleibt. Die Beschreibung, die Braconnot von den Eigenschaften des nach seiner Methode gereinigten Käsestoffs gibt, stimmt gänzlich mit der überein, die ich in meinem Lehrb. d. Ch. Th. III. davon gegeben habe, und die ihm unbekannt gewesen zu sein scheint. Das Einzige habe ich aus seinen Angaben hinzuzufügen, daſs solche Erdsalze, welche die Auflösung nicht sogleich coaguliren, wie z. B. essigsaure Kalkerde und schwefelsaure Talkerde sie augenblicklich gerinnen machen, wenn man sie gelinde erwärmt. Auch von arabischem Gummi gerinnt sie, welchen Umstand Braconnot der Gegenwart von Erdsalzen im Gummi zuschreibt. Mit ein wenig Zucker löst sich der Käsestoff in Wasser leicht auf, aber von einem starken Zusatz von Zucker wird er in Klumpen und Häuten abgeschieden.

Folgende von Braconnot vorgeschlagene, zu

---

*) Der Grad der Stärke ist nicht angegeben.

einer längeren Aufbewahrung bestimmte Präparate von Milch möchten Aufmerksamkeit verdienen. Zwei Quart Milch werden bis zu + 45° erwärmt, und alsdann mit ganz wenig Salzsäure vermischt, so dafs eine gleichförmige Gerinnung entsteht; das Coagulum wird durch Pressen von den Molken befreit und gewaschen, von welchen letzteren B. äufsert, dafs sie einen Extractivstoff enthalten, der zu den guten Eigenschaften der Milch keineswegs etwas beitrage. Das Coagulum ist nun im Ganzen dasselbe, wie das durch Gerinnen mit Laab dargestellte, mit dem Unterschiede, dafs darin der Käsestoff mit Salzsäure verbunden ist. Durch Zusatz von 5 Grammen gepulverten kohlensauren Natrons (in Krystallen gewogen) zu dem ausgewaschenen noch feuchten Coagulum löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen zu einer Art dicken Rahmes auf. Derselbe soll sich durch Zusatz von Zucker und Gewürzen zur Bereitung vortrefflicher Gerichte eignen; seine vorzüglichste Anwendung bestehe aber darin, dafs man ihn, nachdem man ihn durch Zusatz von Zukker in einen Syrup verwandelt habe, zum Gebrauche auf Reisen und in Fällen, wo keine frische Milch oder Rahm zu haben wäre, unverändert aufbewahren könne. Von 2 Quart Milch erhält man auf diese Weise $\frac{3}{8}$ Quart künstlichen Rahm, dessen Volumen durch Zusatz eines gleichen Gewichts Zukker fast verdoppelt wird.

Braconnot's Ansicht, dafs der Käsestoff eine Säure sei, ist von Guibourt *) bestritten worden, der zu dem andern Extrem übergeht, denselben als eine Basis zu betrachten, und als Stütze dieser Ansicht führt er an, dafs, wenn Milch in starkem Al-

*) Journal de Ch. med. VI. 559.

kohol coagulirt, das Coagulum mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser vermischt wird, dieses Gemische auf geröthete Lackmustinctur stark alkalisch reagire. Den emulsiven Theil der Milch betrachtet er zusammengesetzt aus Butterfett, als Säure, und aus Käsestoff, als Base. Diese Ansicht möchte jedoch nicht im Ernste zu vertheidigen sein. — Braconnot *), auf der andern Seite, indem er seine Ansicht zu vertheidigen sucht, behauptet, Lackmustinctur sei, wenn Alkohol hinzukomme, dadurch ein weniger sicheres Reagens, dafs sie eher blau werde, fügt aber noch einen Versuch hinzu, woraus er schliefst, dafs der Käsestoff doch am wahrscheinlichsten weder sauer noch alkalisch sei; wogegen Guibourt **) bestimmt erklärt, dafs, wenn in Lackmuspapier alles darin enthaltene Alkali mit einer Säure gesättigt werde, so dafs die Flüssigkeit weder roth noch blau, sondern violett sei, und der vermittelst Alkohol aus Milch gefällte und mit Spiritus gut ausgewaschene Käsestoff der Tinctur zugefügt werde, sie sich entschieden blau färbe. — Diefs scheint mit dem Umstande zusammenzuhängen, dafs der Käse, so wie er in der Milch aufgelöst vorkommt, wirklich mit einer nicht unbedeutenden Menge Kalkerde verbunden zu sein scheint. (Siehe mein Lehrbuch d. Chemie Th. IV. p. 566. u. 568.)

Stärke im Käse.

Eine in der Auvergne und Cantal in Frankreich gebräuchliche Verfälschung des Käses mit Stärke oder Mehl wurde zufälligerweise dadurch entdeckt, dafs ein angeschnittenes, grofses Stück Käse in eine Kiste verpackt worden war, worin sich auch eine

*) Journal de Chimie medic. VI. 612.

**) A. a. O. p. 616.

schlecht verschlossene Flasche voll Jod befand *). Der Käse hatte dadurch auf der Oberfläche blaue Flecken bekommen, welche die ungleichförmige Vertheilung der Stärke darin verriethen. Stärkefreier Käse wird nicht von Jod gebläut.

Nervenhaut des Auges.

Bei einer Analyse der Retina und des Marks im Sehnerven fand Lassaigne **) dieselben Bestandtheile, welche das Gehirnmark characterisiren, nur war im Mark der Sehnerven 0,7036 weniger Wasser und 0,2207 mehr Eiweifs enthalten. Die Retina enthielt, gleich dem Hirnmark, 0,929 Wasser und 0,625 Eiweifs. Im Sehnerven waren 0,044 Fett enthalten, welches nicht verseifbar war und Phosphor enthielt; während dagegen in der Retina nur 0,0085 Fett enthalten waren, wovon nur ein Theil phosphorhaltig, das übrige verseifbar war.

Fleischextract.

Collard de Martigny ***) theilt eine Beobachtung über das Fleischextract mit, das Osmazom, wie man es in Frankreich zu nennen pflegt, wo man diese gemengte Masse für eine einfache Substanz hält. Vermischt man eine concentrirte Auflösung von Fleischextract mit Jodtinctur, so entsteht ein starker gelber Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser löslich, wird aber von Ammoniak in ein weifses, in Wasser unlösliches, in Schwefelsäure auflösliches Pulver verwandelt. Eiweifs wird zwar auch von Jodtinctur gefällt, der Niederschlag ist aber in Wasser unlöslich, und löslich in Ammoniak. Ich mufs bemerken, dafs diese Versuche mit Fleischextract angestellt sind, welches nicht vorher mit Alkohol behandelt war, so dafs sich nicht entscheiden

*) Journal de Ch. med. VI. 310.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLV. 215.

***) Journal de Ch. med. VI. 720.

läfst, ob die durch Jod gefällte Substanz dem Alkohol-Extract oder dem Wasser-Extract des Fleisches angehört.

Excremente vom Rindvieh.

Morin *) hat eine recht gute Untersuchung über die Excremente vom Rindvieh angestellt. Sie wurden in frischem Zustand angewendet. Wasser zog die darin auflöslichen Stoffe aus, und liefs ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts ungelöst. Beim Verdunsten hinterliefs die Flüssigkeit einen extractartigen Rückstand; zuerst mit Aether behandelt, färbte sich dieser grün und hinterliefs nach dem Verdunsten eine grüne, harzartige Substanz; nachher mit Alkohol behandelt, nahm dieser eine gelbbraune Substanz auf, von süfslich bitterem Geschmack, fällbar durch Säuren und Metallsalze, so wie auch durch Galläpfelinfusion. Morin hält sie für Gallenzucker, allein ihre Fällbarkeit durch Säuren zeigt, dafs sie Gallenstoff (d. h. die Verbindung von Gallenharz und Gallenzucker) war. Bei Behandlung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Wasser löste sich eine braune, extractförmige Substanz auf, die in ihren Eigenschaften mit der entsprechenden Materie aus dem Menschenkoth übereinzustimmen scheint. Sie fällte essigsaures Blei mit gelber, und schwefelsaures Eisen (oxydul?) mit graulicher Farbe. Galläpfelinfusion schied daraus braune Flocken ab. Auch wurde sie von Alaun und von schwefelsaurem Kupfer gefällt. Morin nannte sie Bubulin, und hielt sie für diejenige Substanz, welche hauptsächlich die Rindvieh-Excremente zum Beitzen von Zeugen beim Färben anwendbar mache. Es mag diefs nun diese Substanz, oder die in den Excrementen enthaltene, noch gröfsere Menge von löslicher Galle sein, welche die

*) Journal de Ch. med. VI. 545.

von den Färbern gesuchten Wirkungen hervorbringt, so ist es doch auf keinen Fall richtig, jener Substanz einen Nahmen zu geben, der ausschliefslich nur auf die Rindvieh-Excremente deutet, da sie ein Bestandtheil der Excremente vieler Thierarten zu sein scheint.

Was aus dem Wasserextract der Excremente nicht von Wasser aufgenommen wurde, verhielt sich wie geronnenes Eiweifs.

Der mit Wasser ausgezogene Theil der Excremente wurde getrocknet, mit Alkohol behandelt und die Lösung abgedampft. Der Rückstand wurde mit Aether übergossen, der daraus dieselbe grüne, harzartige Substanz wie aus dem Wasserextract aufnahm; darauf blieb eine gelbbraune, nach Galle riechende Substanz zurück.

Das grüne Harz war ein Gemenge von fetten Säuren mit grünem Harz, und gab bei der Behandlung mit Säuren den sauren, Essigsäure ähnlichen Geruch, den auch Thaer und Einhof bei ihrer Analyse des in Wasser unlöslichen Theils der Rindvieh-Excremente wahrnahmen; allein Morin zeigte, dafs diefs Buttersäure oder eine damit verwandte Säure sei. Als diese grüne Substanz, die übrigens Lackmuspapier röthete, ohne dafs diese Eigenschaft durch Waschen mit Wasser zu vernichten war, mit kaustischem Kali behandelt wurde, blieb der grüne Farbstoff ungelöst zurück, indem sich das Fett auflöste und verseifte; und als diese Masse, nach Chevreul's Methode, mit Weinsäure destillirt, und die fixen fetten Säuren ferner von einander geschieden wurden, wurde als Destillationsproduct Buttersäure, und aus den fetten Säuren Margarinsäure und Oelsäure erhalten. Die grüne, in der Kalilauge unlösliche Substanz, die dem Aeufseren nach entweder der Farbstoff der Galle oder der grüne Farbstoff des

Grases sein mufste, konnte gleichwohl nicht ersterer sein, da er in Aether löslich, und in kaustischem Kali unlöslich war, was gerade das umgekehrte Verhalten ist von dem, welches der Gallenfarbstoff zeigt. Ferner ist sie in Alkohol löslich und hat einen sehr bitteren und scharfen Geschmack. Mit Baryterde gibt sie eine in Alkohol lösliche Verbindung. Von dem grünen Farbstoff des Grases unterscheidet sie sich sowohl durch ihre Unlöslichkeit in Alkali, als dadurch, dafs ihre Farbe nicht vom Alkali zerstört wird. Dafs diese grüne Substanz, selbst nach der Behandlung mit kaustischem Kali, noch Lackmuspapier röthe, wie Morin angibt, mag wohl nur auf einem Redactionsfehler beruhen.

Die nach der Behandlung mit Aether vom Alkoholextract zurückbleibende Substanz besafs alle Charactere, welche dem von L. Gmelin beschriebenen Gallenharz zukommen, womit aber Morin unbekannt gewesen zu sein scheint.

Was nach der Behandlung mit Alkohol von den Rindvieh-Excrementen übrig blieb, hatte ganz das Ansehen der Pflanzenfaser. Zusammengestellt waren die Resultate dieser Analyse folgende:

Wasser	70,00
Pflanzenfaser	24,08
Grüne harzartige Substanz	1,52
Galle (Morin's principe sucré du picromel)	0,60
In Wasser löslicher Extractivstoff (Bubuline)	1,60
Eiweifs	0,40
Gallenharz	1,80
	100,00.

Im Uebrigen fand er, dafs 100 Th. frischer Excremente, getrocknet und zu Asche gebrannt, da-

von 2 p. C. gaben, die nach seiner Angabe aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Chlorcalcium, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestanden. Die Angabe, dafs zugleich schwefelsaures Kali und Chlorcalcium darin enthalten gewesen sei, zeigt, dafs eine eigentliche Untersuchung damit nicht vorgenommen sein kann, und dafs nicht einmal die summarische Angabe wohl überdacht worden ist.

Oel von Gadus Morrhua u. a.

Marder *) hat den sogenannten Leberthran, Oleum jecoris aselli, der aus der Leber mehrerer Gadusarten gewonnen wird, untersucht. Er ist theils gelb, theils braun. Als allgemeines Resultat geht aus dieser Untersuchung hervor, dafs dieses Oel beim Kochen mit Wasser diesem eine, durch Galläpfelinfusion fällbare, thierische Substanz und eine harzähnliche, in weniger Wasser unlösliche Materie mittheile, die jedoch beide zusammen in dem gelben Thran nur $\frac{1}{2}$ p. C., und in dem braunen $\frac{3}{8}$ p. C. ausmachen. Bei der Verseifung des Fettes entstand hauptsächlich Oelsäure und nur wenig Margarinsäure, vom gelben $12\frac{1}{2}$, und vom braunen nur $5\frac{1}{2}$ p. C. Als nach Abscheidung der Verseifungs-Producte die Oelsäure in Alkohol gelöst und Wasser zugesetzt wurde (ohne Angabe der Mengen), schied sich ein gefärbtes Fett ab, während der gröfste Theil der Oelsäure noch in der mit Wasser vermischten spirituösen Flüssigkeit zurückblieb. Dieses, von anhängender Oelsäure befreite Fett (aus gelbem Thran, ohne Angabe der Scheidungsmethode) war in Alkohol, Aether, Fetten und flüchtigen Oelen mit gelber Farbe löslich, und wurde von Chlor farblos. Dieses nennt er den Farbstoff des Oels, ohne aber

*) Brandes Archiv. XXXII. 90.

Näheres von seinen Eigenschaften anzugeben, ob
. B. nicht ein verseifbares, dem Aethal analo-
Fett, oder ein phosphorhaltiges Fett und analog
mit dem phosphorhaltigen Fett aus der Leber
Säugethiere etc.. Vom gelben Thran betrug
Menge 7,15, und vom braunen 17 p. C. Das
re war dunkelroth, wachsartig und wurde von
r gelb. Die nähere Untersuchung dieses ge-
ten Fettes würde den interessantesten Theil der
it ausgemacht haben. — Uebrigens fand er auch
den Verseifungsproducten eine geringe Menge
nsäure.

Eieröl.

Mialhe und Walmé *) geben als vortheil-
folgende Methode zur Darstellung des Eieröls
4 Gewichtstheile frischen Eigelbs werden mit
h. Wassers zu einer Milch angerührt und in
wohlverschlossenen Flasche mit 3 Th. Aether
geschüttelt. Nach einiger Ruhe wird das Ge-
gelinde erwärmt, damit es sich gehörig scheide,
n wieder abgekühlt, der Aether abgenommen
on dem Eieröl abdestillirt, welches nun ein
Aether und Eiweifs enthält, und darum in
dem Alkohol aufgelöst und kochendheifs fil-
wird. Beim Erkalten schlägt sich das Oel nie-
d im Alkohol bleiben Aether und Eiweifs.
letztere Angabe kann jedoch nicht richtig sein,
wiewohl kochender Alkohol wirklich etwas
natron auflöst, so konnte dieses doch nicht
r Aetherlösung enthalten sein, und würde, wenn
in enthalten gewesen wäre, sich gröfstentheils
dem Oel abscheiden. Dagegen mufs im Alkohol
Oel zurückbleiben, welches wohl noch mit Vor-
daraus zu gewinnen wäre. Das so erhaltene

*) Journal de Pharmacie. XVI. 128.

Eieröl hat eine goldgelbe, ins Rothe ziehende Farbe, verschieden von dem, welches durch Rösten erhalten wird; auch erhalte man auf diese Weise doppelt so viel Oel, wie durch das Rösten.

Bei Prüfung dieser Methode fand Schweinsberg *), daſs man nach derselben etwas weniger Oel als durch das Rösten erhalte, im Uebrigen jedoch von völlig gleicher Beschaffenheit, wie das durch Rösten bereitete. Der erstere Umstand, daſs man etwas weniger erhalte, ist sehr wahrscheinlich, der letztere dagegen, daſs das Oel von gleicher Beschaffenheit, folglich gleich gefärbt sei, ist nicht richtig, wie man schon bei Vergleichung der Farbe des Eigelbes mit der Farbe des durch Rösten bereiteten Eieröls leicht einsehen kann.

Luft in Hühnereiern.

Dulk **) hat die in den Hühnereiern eingeschlossene Luft untersucht, die gewöhnlich etwas mehr Sauerstoffgas als die atmosphärische enthält. Bischof hatte 23,5 p. C. Sauerstoffgas darin gefunden. Dulk fand $25\frac{1}{4}$ bis $26\frac{3}{4}$; beim Bebrüten aber nahm der Sauerstoffgehalt bis auf 17,9 p. C. ab, und es fanden sich dafür 6 p. C. Kohlensäuregas.

Blutigel-Coccons.

Bei Untersuchung der Coccons oder Umgebungen, worin die jungen Blutigel eingeschlossen sind, fand Bergemann ***), daſs sie aus derselben Masse wie die Seeschwämme, Federn, Wolle, Haare u. dergl. bestehen. Sie werden von Säuren und Alkalien, nicht von Wasser und Alkohol aufgelöst. Inzwischen ist zu erinnern, daſs Federn, Wolle und Haare nicht ohne Zersetzung in Säuren löslich sind.

Las-

*) Geiger's Mag. Oct. 1830. p. 86.

**) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830, I. 363.

***) Poggend. Annalen. XIX.

Krankheits-producte. Diabetischer Pferde-Harn.

Lassaigne *) führt an, dafs zu Paris im Laufe des Jahrs 1830 unter den Pferden eine Krankheit geherrscht habe, die mit dem Diabetes insipidus beim Menschen grofse Aehnlichkeit gehabt hätte. Die Pferde liefsen in der Stunde gegen 4 Qrt. Harn, und dieser war strohgelb, von 1,007 spec. Gew., ohne Reaction auf Lackmus, und wurde mit Salpetersäure nach einiger Zeit rosenroth. Er enthielt 98 p. C. Wasser, worin aufgelöst war ½ p. C. Harnstoff, harnbenzoësaures und milchsaures Kali und milchsaurer Kalk, Kochsalz und etwas freie Milchsäure, und ½ p. C. Schleim und Gyps.

Flüssigkeit in einer Kysta.

Bei der Analyse der Flüssigkeit aus einer Kysta fand Gueranger **) einen in Alkohol löslichen blauen Farbstoff darin, über dessen Natur er übrigens in völliger Ungewifsheit läfst.

Hydropische Flüssigkeit.

Bergemann ***) hat eine hydropische Flüssigkeit untersucht, merkwürdig wegen eines so grofsen Eiweifsgehalts, dafs sie beim Erhitzen gestand. Sie enthielt 98,33 Wasser, 0,20 Eiweifs, 0,16 kohlensaures Natron, 0,89 Kochsalz, 0,05 kohlensaures Natron, 0,12 schleimige Materie. Auch hat er eine Fettgeschwulst untersucht †), die, aufser Fett, in Wasser lösliches Eiweifs, aber kein Fleischextract enthielt.

Harnsteine.

Derselbe hat ferner menschliche Harnsteine untersucht, die als Hauptbestandtheil kohlensauren Kalk enthielten. Diese Art von Harnconcrement ist bei Menschen sehr selten.

---

*) Journal de Ch. med. VI. 422.

**) A. a. O. p. 134.

***) Poggend. Annalen. XIX. 558.

†) A. a. O. p. 557.

Guerange r *) untersuchte Gries aus Menschenharn. Er bildete kleine, weifse, halb durchsichtige und leicht zerdrückbare Körner, die aus Kieselerde bestanden und mit kleinen, rothen Körnern von Harnsäure mechanisch gemengt waren. Auch in einem pulverförmigen, weifsen, mit dem Harn ausgeleerten Sediment, welches hauptsächlich aus phosphorsaurem Ammoniakkalk bestand, fand er kleine Körner, die hauptsächlich aus Kieselerde bestanden.

Venables **) hat einen Harnstein von Cystin untersucht, der sich bei einer Frau aus der arbeitenden Klasse gebildet hatte. Ihr Harn war unklar, grünlich und von eigenem Geruch. Die den Harn unklar machende Substanz war fein vertheiltes Cystin und Schleim, und sank sehr schwer. Der Harn enthielt übrigens sehr wenig Harnsäure, und hatte 1,022 spec. Gew.

Concrement in der Luftröhre.

Nach der Untersuchung von Brandes ***) bestand ein beim Aufhusten ausgeworfenes Concrement aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, kohlensauren Talkerde, und Schleim und Eiweifs als Bindemittel.

Speichelstein.

Göbel †) hat einen Speichelstein untersucht; 15 Gran davon enthielten phosphorsauren Kalk mit organischer Materie 12,25, kohlensauren Kalk 0,212, Fett 0,375, Fleischextract 0,25, Speichelstoff 1,5, Schleim 0,166, kohlensaure Talkerde, Eisenoxyd, Wasser, Verlust 0,247.

---

*) Journal de Ch. méd. VI. 129.

**) Journ. of Science. N. S. VI. 30.

***) Brandes Archiv. XXXIII. 158.

†) Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1830. III. 405.

Bally und Henry d. J. *) haben einen Gallenstein von ungewöhnlicher Zusammensetzung untersucht. Er war aus der Gallenblase eines Verstorbenen genommen, und bestand aus kohlensaurem Kalk 72,70 mit Spuren von Talkerde, phosphorsaurem Kalk 13,51, Schleim oder Eiweifs 10,81, Eisenoxyd, grünem Farbstoff der Galle (und Verlust) 2,98.

Ungewöhnlicher Gallenstein.

Dublanc **) hat hornartige Auswüchse untersucht, die sich auf dem Schulterblatt bei Menschen gebildet hatten. So viel sich aus den von ihm angeführten Versuchen schliefsen läfst, hatten sie gleiche Natur wie die Horn- oder Nagel-Substanz, und waren in kaustischem Kali löslich; die Auflösung wurde aber von Säuren nur bei gleichzeitigem Erhitzen gefällt.

Hornartige Auswüchse auf Menschen.

Lassaigne ***) hat das Gas untersucht, welches in dem ersten Magen (dem Panzen) einer an Trommelsucht gefallenen Kuh enthalten war. Es bestand aus Stickgas 50,3, Sauerstoffgas 14,7, Kohlensäuregas 29,0 und Kohlenwasserstoffgas 6,0, und Lassaigne hält es durch seine Versuche für erwiesen, dafs letzteres aus 4 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Kohlenstoff bestanden habe; also ein früher noch nicht bekannt gewesenes Gas, dessen Existenz jedoch schwerlich auf eine gültige Weise bei einem Gas zu erweisen sein möchte, welches mit dem $16\frac{2}{3}$fachen Volumen anderer Gasarten gemengt ist.

Gas aus dem Magen einer trommelsüchtigen Kuh.

*) Journal de Pharm. XVI. 198.

**) A. a. O. p. 151.

***) Journal de Ch. med. VI. 497.

Geologie.

Seitdem die Meinungen über den primitiven flüssigen Zustand der Erde nicht mehr getheilt sind, und kaum Jemand mehr die Ansicht, daſs sie sich in einem durch Auflösung der Bestandtheile in Wasser bedingt gewesenen, flüssigen Zustand befunden habe, vertheidigen wird, fängt die Geologie an, eine solidere Basis zu bekommen; allein seit dieser Periode sind bis jetzt nur wenige Lehrbücher darüber herausgegeben worden, so daſs das Erscheinen eines solchen gegenwärtig noch als etwas Bemerkenswerthes im Gebiete der Naturwissenschaften zu betrachten ist, wiewohl sie späterhin unstreitig eben so allgemein, wie die Lehrbücher der Mineralogie erscheinen werden. Im letzten Jahresbericht erwähnte ich eines Lehrbuchs über einen Theil der Geologie, herausgegeben von Alex. Brongniart. Dieſsmal habe ich ein andres anzuführen: C. C. von Leonhard's *Grundzüge der Geologie und Geognosie; ein Lehrbuch für öffentliche Vorträge, besonders auch in Gymnasien und Realschulen, so wie zum Selbststudium.* Diese, nur 200 Seiten starke Arbeit ist eine sehr concentrirte Zusammenfassung der gesammten Wissenschaft, aus der sie alles Hauptsächliche aufgenommen hat. Die erste Hälfte enthält die Ideen über die Bildung der Erde, über die Beschaffenheit der Erdoberfläche, als Berge und Thäler, Meere, Seen, Flüsse, Vulkane, Atmosphäre, Ge-

Leonhard's Grundzüge d. Geologie und Geognosie.

birgsarten und ihre Lagerungsverhältnisse, Gänge und Versteinerungen. Die letztere Hälfte enthält die mineralogische Beschreibung der Gebirgsarten, und darnach eine Aufstellung der Ordnung, in welcher sie sich übereinander gelagert finden. Dieses Lehrbuch, welches zufolge seiner zusammengedrängten Form einen vortrefflichen Leitfaden für eine ausführliche Vorlesung über die Wissenschaft abgibt, hat zugleich den damit nicht so leicht vereinbaren Vorzug, wenigstens dem gröfsten Theil nach, was man nennt Lecture zu sein, was für das Selbststudium nicht ohne Wichtigkeit ist.

Hisinger's Beiträge zu Schweden's Geognosie etc.

Schwedens geognostische Litteratur erlangt fortwährend neue Bereicherungen durch Hrn. Hisinger, dessen so lange fortgesetzten Forschungen man bis jetzt allein die allgemeinen Kenntnisse verdankt, die wir von der geognostischen Beschaffenheit des mittleren und südlichen Schwedens besitzen. Im Laufe von 1830 hat Hisinger herausgegeben: 1) eine systematische Aufstellung der scandinavinischen Gebirgsarten auf einem Foliobogen, die eine sehr bequeme Uebersicht derselben darbietet. 2) Einen französisch verfafsten Catalog der bis jetzt in den Uebergangs- und Flötzgebirgen Schwedens gefundenen Versteinerungen, hauptsächlich für die Gelehrten des Auslandes bestimmt, welche keine Gelegenheit zur Benutzung der zerstreuten schwedischen Arbeiten haben. 3) Die fünfte Fortsetzung der Bemerkungen in Physik und Geognosie auf Reisen in Schweden und Norwegen *). Dieses Heft enthält, gleich dem vorhergehenden, nachträgliche Beobachtungen zu den früher publicirten Angaben, und bildet mit diesen eine

*) Anteckningar i physik och geognosie under resor i Sverige och Norrige.

schätzbare Sammlung von Material zu einer ausführlichen Geognosie von Schweden. Die Hauptartikel betreffen indessen mit der Naturgeschichte in Berührung stehende geologische Verhältnisse; es sind daher, in einem besonderen Heft, 8 Kupfertafeln beigefügt, welche früher nicht abgebildete oder selbst unbekannt gewesene Versteinerungen darstellen, deren Entdeckung man Hisinger zu danken hat, wovon aber das Nähere in die Berichte über Zoologie und Botanik gehört.

Geogonische Theorie von Davy.

Humphry Davy, den die Wissenschaften verloren gerade zu Anfange derjenigen Lebensperiode, wo die Früchte der reichen Erfahrung des Jünglingsalters gereift sind, hat kurz vor seinem Tode ein Werk geschrieben, welches *Consolation in travel, or last days of a Philosopher* betitelt ist, und sich, wie Alles was aus der Hand dieses ungewöhnlichen Mannes kam, durch Geist und originelle Ideen auszeichnet. Unter andern enthält dieses Werk eine Theorie über die Bildung der Erde, welche, obgleich sie in der Hauptsache mit der im Jahresbericht 1822 dargestellten übereinkommt, doch in ihren Hauptzügen gekannt zu werden verdient, gerade weil sie von H. Davy ist.

„Zu einem Entwurf der ersten Geschichte des Erdballs, sagt er, finden sich nur Analogien, welche von verschiedenen Köpfen ungleich ausgelegt oder angewandt werden können. Astronomische Berechnungen und trigonometrische Messungen beweisen, dafs die Erde ein an den Polen abgeplattetes Sphäroïd ist, und diese Gestalt ist gerade diejenige, die ein flüssiger Körper annehmen würde, wenn er, um seine Achse sich drehend, entweder in Folge von Abkühlung oder aus einer anderen Ursache, erstarrte. Ich nehme daher an, dafs der Erdball in

dem frühesten Zustand, in dem ihn unsere Phantasie zu einem Gegenstand der Betrachtung machen kann, eine um die Sonne sich drehende, flüssige Masse mit einer ungeheuren Atmosphäre gewesen sei, und dafs durch Erkalten ein Theil der Atmosphäre sich zu Wasser condensirt, und dieses nun gewisse Stellen der Erdoberfläche eingenommen habe. In diesem Zustande konnte nichts Lebendes sich darauf befunden haben, was dem jetzigen Systeme von lebenden Wesen angehört; und ich nehme an, dafs die krystallinischen, oder wie sie die Geologen nennen, die primitiven Gebirgsarten, die keine Spur einer früheren Ordnung der Dinge enthalten, das erste Resultat der erstarrenden Oberfläche geworden sind. Bei fortfahrender Abkühlung zog sich das Wasser, welches vorher mehr oder weniger die Oberfläche bedeckt hatte, zusammen; es bildeten sich daraus starre Absetzungen, und die Schnecken- und Corallen-Thiere, die Erzeugnisse der ersten Schöpfung, begannen ihre Arbeiten, und es stiegen mitten im Ocean Inseln auf, gebildet durch das Schöpfungsvermögen der Millionen von Zoophyten. Diese Inseln bedeckten sich bald mit Gewächsen, welche höhere Temperaturen vertragen und verlangen, wie Palmen und solche Pflanzenarten, von denen man die Analoga nur auf den wärmsten Theilen des Erdballs wieder findet. Die Inseln, welche noch nicht bis über die Wasserfläche gelangt waren, und die Strände der ersteren bedeckten sich mit Wasserpflanzen, in denen Schaalenthiere und Fische ihre Nahrung fanden. Das Wasser auf der Erde enthielt noch eine grofse Menge von Stoffen aufgelöst, die es beim Erkalten absetzte, und daraus entstand der Sand, damit füllten sich die Corallenbänke an, und wurden zugleich mit den an den Stränden

des primitiven Landes befindlichen Ueberresten von Schnecken und Fischen verbunden, und so wurde das erste Lager von secundären Gebirgsarten gebildet. Indem sich die Temperatur auf der Erde erniedrigte, wurden, als Bewohner derselben, eierlegende Reptilien geschaffen, und Schildkröten, Krokodille und verschiedene der riesenartigen Thiere aus dem Geschlechte Saurus scheinen sich in dem Wasser der Buchten des ersten Festlandes aufgehalten zu haben. Allein während dieses Zustandes war der Verlauf der Dinge ein ganz anderer, als heut zu Tage. Die Erdrinde war sehr dünn und die glühend geschmolzene Masse nahm schon nahe unter der äufsersten Oberfläche ihren Anfang. Durch theilweise Zusammenziehungen der Masse entstanden Oeffnungen, in welche Wasser eindrang, und hierdurch entstanden die ungeheuren Vulkan-Ausbrüche, die einen Theil der Oberfläche hoben, während ein anderer eingedrückt wurde, die Berge bildeten und weit erstreckte Absetzungen aus dem primitiven Ocean veranlafsten. Umwälzungen dieser Art müssen in den frühesten Epochen der Natur sehr dicht auf einander gefolgt sein, und die einzigen Ueberreste von lebenden Wesen, die sich in den Lagern vorfinden, welche als Denkzeichen dieser Revolutionen geblieben, sind von Pflanzen, Fischen, Vögeln und eierlegenden Reptilien, Geschöpfe, die unter einem solchen Kampfe der Elemente noch am besten existiren konnten. Als später diese Umwälzungen weniger häufig statt fanden, der Erdball mehr abgekühlt war, und die Verschiedenheit in seinen Temperaturen durch die Gebirgsketten besser beibehalten wurde, entstanden als seine Bewohner vollkommenere Thiere, von denen gegenwärtig viele, wie z. B. das Mammuth, Megalonix, Mega-

therium, die gigantische Hyäne, wieder untergegangen sind. In dieser Periode scheint die Temperatur des Meeres nicht viel höher gewesen zu sein als jetzt, und die Veränderungen, die durch manche zufälligerweise geschehene Durchbrechungen desselben entstanden, scheinen keine festgewordenen Gebirgsarten nach sich gelassen zu haben. Allein eine von diesen Durchbrechungen scheint von bedeutender Erstreckung und längerer Dauer gewesen zu sein, und die Entstehung aller jener abgeschliffenen Steine, des Kieses und Sandes, die wir nun gewöhnlich Diluvial-Ueberreste nennen, veranlafst zu haben; und es ist wahrscheinlich, dafs diese Wirkung im Zusammenhange stand mit der durch vulkanisches Feuer verursachten Hebung von neuem Festland auf der südlichen Hemisphäre. Sobald sich die Ordnung der Dinge so festgestellt hatte, dafs die schrecklichen Revolutionen, die von dem gestörten Gleichgewicht zwischen den Wirkungen der abkühlenden und der erhitzenden Kräfte verursacht wurden, nicht mehr zu befürchten waren, wurde der Mensch geschaffen, und seit dieser Periode haben sich in dem physischen Zustande des Erdballs wenige Veränderungen zugetragen. Im Zusammenhang mit dieser, hier angenommenen Hypothese mufs erinnert werden, dafs die gegenwärtige feste Oberfläche der Erde nur eine dünne Rinde ist, welche einen glühend flüssigen Kern einschliefst, dafs wir also wohl noch nicht von der Gefahr einer durch Feuer bewirkten Catastrophe uns für befreit halten können.

Wiewohl die hier entwickelten Ideen nur als eine Hypothese zu betrachten sind, — als einer der Ruhepunkte, auf denen die Einbildungskraft bei Betrachtung dieses Gegenstandes verweilen kann, so

sind doch Thatsachen vorhanden, welche beweisen, dafs die Erde im Inneren eine höhere Temperatur habe, als auf der Oberfläche, nähmlich die Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben, und die Menge von warmen Quellen, die fast in allen Ländern in der Tiefe entspringen. Dafs den Vulkanen dieser allgemeine und einfache Umstand zu Grunde liege, ist eine der Ordnung der Dinge gemäfsere Ansicht, als sie von partiellen chemischen Wirkungen, wie der Einwirkung von Luft und Wasser auf die brennbaren Radicale der Alkalien und Erden, abzuleiten, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dafs auch diese unter der Rinde des Erdkörpers vorhanden sein und einige der Wirkungen des vulkanischen Feuers bedingen können; und meine Ideen hierüber möchten nun um so mehr Vertrauen verdienen, als ich selbst lange Zeit die Ursache der vulkanischen Ausbrüche den chemischen Wirkungen jener brennbaren Metalle zuschrieb, und zur Bestätigung dieser Vorstellung fruchtlose und nicht selten gefährliche Versuche anstellte."

In Betreff der vielen, stets mifsglückten Versuche, die Lehren der Geogonie mit der Mosaischen Schöpfungsgeschichte in Einklang zu bringen, bemerkt Davy: „auch bei der Ueberzeugung von dem göttlichen Ursprung des Schöpfungsbuches, mufs doch zugegeben werden, dafs es nicht zur Absicht hatte, den Juden ein System der Philosophie zu geben, sondern Gesetze für Lebensweisheit und Moral; ein grofser Mann und wahrer Christ erhob daher vor zwei Jahrhunderten seine Stimme gegen diese Anwendung des Worts der heiligen Schrift, und gegen die oft geschehenden Aenderungen ihres Sinnes in der Absicht, sie mit menschlichen Vorstellungen übereinstimmend zu machen," „wodurch, sagt Lord Ba-

con, nicht allein falsche philosophische Systeme, sondern auch ketzerische Religionsbegriffe entstanden; wäre es recht, die heilige Schrift auf solche Weise auszulegen, und darin wissenschaftliche Systeme zu suchen, so hätte Galilei seine Verfolgung verdient, und wir müfsten noch glauben, dafs sich die Sonne um die Erde drehe."

Die Vorstellungsweise von der Bildung der secundären Gebirgsarten nach der Huttonschen Theorie, widerlegt Davy folgendergestalt: „Er nimmt an, dafs die Erdoberfläche unaufhörlich zermalmt und vom Wasser abgespült werde, so dafs ihre Masse zuletzt auf den Boden des Meeres gelange, wo sie unaufhörlich wechselweise durch Feuer wieder fest werde, sich erhöhe und regenerire, und die Ruinen der alten Welt die Grundmasse zu einer neuen werden. Er setzt stets dieselben Typen für todte und lebende Körper voraus, und nimmt an, dafs die Ueberreste von Gebirgsarten, Pflanzen und Thieren aus einem Zeitalter eingeschlossen enthalten seien in den Gebirgsarten, die in einem anderen Zeitalter von dem Grunde des Oceans aus emporgehoben werden. Wäre diese Ansicht richtig, so müfste man in den ältesten secundären Lagern nicht allein die Ueberreste von noch gegenwärtig auf der Erde lebenden Wesen, sondern auch die Producte menschlicher Arbeiten finden, da der Mensch unter den auf der Erde lebenden Geschöpfen das kräftigste und am meisten ausgebreitete ist. Allein diefs ist nicht der Fall. Jedes Stratum von secundären Gebirgsarten hat seine eigenen, gegenwärtig untergegangenen Species von Pflanzen und Thieren. In den untersten und folglich zuerst gebildeten sind sogar Pflanzen-Ueberreste selten; in den darauf folgenden finden sich Schnecken und Pflanzen zusam-

men; in den folgenden kommen Knochen von Fischen und eierlegenden Reptilien vor; darauf kommen, mit letzteren, Knochen von Vögeln; in einer noch jüngeren Klasse von Lagern findet man ausgestorbene Geschlechter von Säugethieren, und nur in den wenig verschmolzenen Lagerungen, der sogenannten Diluvial-Formation, findet man Knochen von noch lebenden Säugethieren-Species, untermengt mit Knochen von untergegangenen Geschlechtern. Allein in keiner von diesen, sogenannten secundären, tertiären oder diluvialen Formationen hat man Ueberreste vom Menschen oder dessen Kunstwerken gefunden. Ich halte es für unmöglich, dafs man nicht bei Betrachtung der organischen Ueberreste, die sich in einer der älteren secundären Straten, z. B. im Lias-Kalkstein oder seinen gleichzeitigen Formationen, finden, die Ueberzeugung gewinne, dafs die lebenden Wesen, von denen sie herstammen, einer, von der gegenwärtigen sehr verschiedenen Ordnung der Dinge angehört haben. Die riesenhaften Gewächse, den Palmen unter dem Aequator am ähnlichsten, und die nur in sehr hohen Temperaturen existiren konnten; die ungeheuren Schildkröten, die man Megalosauri genannt hat, statt der Füfse mit Schwimmflofsen versehen, und gekleidet in Schuppen und mit den gröfsten Wallfischen an Gröfse wetteifernd oder sie übertreffend; und die grofsen Amphibien, die Plesiosauri, mit, den Schildkröten ähnlichen Körpern, aber Hälsen länger als die Körper, vermuthlich um von dem auf seichteren Stellen des Meeresbodens wachsenden Grase leben zu können; — alle diese Geschöpfe scheinen einen Zustand anzudeuten, unter welchem ein niedriges Land und weit ausgedehnte Strände aus einem unermefs-

m, aber ruhigen Ocean aufstiegen, und während cher noch keine hohe Gebirgsrücken vorhanden n, die eine Verschiedenheit in der Temperatur Winde und Stürme hätten hervorbringen kön-. Würde die gegenwärtige Erdoberfläche bis Meeresboden herabgesenkt werden, oder würde grofse Revolution verursachen, dafs, was gewärtig Land ist, zuerst mit Wasser bedeckt, und dem es mit einer fest werdenden Masse von und Schlamm verhüllt worden wäre, wieder vulkanische Kraft daraus emporgehoben würde, verschieden würden nicht seine Charactere von aller jetzigen secundären Formationen sein. Hauptzug darin würden ohne Zweifel die Ueber- menschlicher Werke ausmachen; behauene e, Statuen von Marmor und Bronze, Geräth- ten von Eisen und Bein würden an den mei- Stellen dieses neuen Stratums viel allgemeiner ommen, als die Ueberreste der niederen Thiere. Säulen von Pästum und Agrigentum, oder die heuren Brücken von Eisen und Granit über die e würden sehr auffallend mit den Knochen Krokodillen oder Sauri in den älteren, oder den Knochen von Mammuth und Elephas pri- in den diluvialen Lagern contrastiren. Je- der über diesen Gegenstand nachdenkt, wird überzeugen, dafs das verhältnifsmäfsig späte Auf- sowohl der gegenwärtigen Ordnung der Dinge des Menschen, als Beherrschers der Erde, eben cher ist, wie die Zerstörung einer vorweltlichen en Ordnung mit anderen lebenden Formen, von nun nichts mehr Entsprechendes im Leben ge- den wird, und deren Ueberreste bewundernswer- Monumente der Revolutionen der Natur sind."

Electrischer Zustand der Gänge.

Foxe *) führt einige mit dem electromagnetischen Multiplicator angestellte Versuche an, die beweisen sollen, daſs verschiedenartige Gänge entgegengesetzte Electricitäten haben; allein diese Resultate können auch in sehr unbedeutenden, mit dem electrischen Zustand der Gänge in keinem Zusammenhang stehenden Umständen ihren Grund haben, so wahrscheinlich es auch übrigens ist, daſs im Innern der Erde die Electricität nirgends im Gleichgewicht sei, so oft Wasser mit Körpern in Berührung kommt, die durch Berührung entgegengesetzte Electricitäten annehmen.

Temperatur u. Salzgehalt des Oceans.

Lenz **), ein Begleiter Kotzebue's auf dessen Reise um die Welt in den Jahren 1823 bis 1826, hat über die Temperatur und den Salzgehalt des Oceans sehr interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daſs die Temperatur des Meeres mit der Tiefe abnimmt vom 45 Gr. nördlicher Breite bis zum Aequator. Die Versuche wurden nicht auf gröſsere Tiefen als 1000 Faden angestellt; in den Breiten von 53° bis 45° ist die Temperatur + 10°, und nimmt so langsam ab, daſs sie noch auf 400 Faden dieselbe ist; alsdann nimmt sie unter der Oberfläche um so rascher ab, je mehr man sich dem Aequator nähert. Die niedrigste, in der Tiefe beobachtete Temperatur war + 2°,2, und wo diese in einer gewissen Tiefe angetroffen wurde, blieb sie auch in einer noch tieferen unverändert. In je höheren Breiten die Untersuchungen vorgenommen werden, um so mehr nähert sich die Stelle, wo die Temperatur 2°,2 an der Meeres-Oberfläche ist; allein Lenz hatte nicht Gelegenheit auszumitteln, in

*) Journal de Ch. med. VI. 690.

**) Poggendorff's Annal. XX. 73.

in welcher Breite sich diese Temperatur bis zur Meeresfläche erhöht. — Aus den Versuchen über den Salzgehalt des Oceans ging hervor, daſs das atlantische Meer einen gröſseren Salzgehalt habe als die Südsee, das indische Meer dagegen in der Nähe des atlantischen salziger ist, als in der Nähe der Südsee. In diesen beiden Meeren gibt es ein nördliches und ein südliches Maximum von Salzgehalt; das Minimum zwischen diesen beiden fällt in das atlantische Meer einige Grade nördlich vom Aequator. In dem atlantischen Meer ist der westliche Theil salziger, als der östliche; die Südsee scheint in allen Längen gleichen Salzgehalt zu haben. Das gröſste specifische Gewicht des Wassers im atlantischen Meere fiel in das nördliche Maximum, bei 20° nördl. Breite und 40° westl. Länge von Greenwich, und betrug 1,028550. Das südliche Maximum bei 20°,11 südlicher Breite und 37°,33 westlicher Länge 1,028333. Das nördliche Maximum in der Südsee bei 22° nördl. Breite war 1,027176, und das südliche bei 17° südl. Breite war 1,028086. Es traf bei 119° westlicher Länge ein und war die einzige Stelle, wo das spec. Gewicht in der Südsee bis zu 1,028 ging; von diesen Maximums nimmt der Salzgehalt sowohl nordwärts als südwärts ab. Das Minimum war im atlantischen Meer in der Nähe des Aequators 1,02595, und bei 54°,49 nördl. Breite 1,025345. In der Südsee war das Minimum auf 12° südlich vom Aequator 1,02550, und bei 55°,11 nördl. Breite 1,024971. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten im Salzgehalt scheinen in der an ungleichen Stellen ungleich starken Verdunstung des Meerwassers zu liegen. Darum fällt das Minimum am Aequator in die Stellen, wo fast beständig ruhige Luft herrscht, und bei den Maximums ist die

Verdunstung, zufolge der von einer hohen Temperatur unterstützten Wechsel der Witterung, auch am gröfsten. Vermuthlich liegt dem ungleichen Salzgehalt des atlantischen Meeres auf ungleichen Seiten eine gleiche Ursache zu Grund.

Niveau-Verschiedenheit des Meeres auf beiden Seiten der Landenge von Panama.

Bei Nivellirungsversuchen an der Landenge von Panama, die zur Bestimmung verschiedener Umstände, in Betreff einer zwischen dem atlantischen und stillen Meere beabsichtigten Canal-Verbindung, von Lloyd *) angestellt wurden, ergab es sich, dafs bei Panama die mittlere Höhe der Wasserfläche des letzteren um 3,52 engl. Fufs höher ist, als die des atlantischen Meeres bei Chagres.

Vulkane in Central-Asien.

Die Existenz von Vulkanen in dem mittleren Theile von Asien, mehrere Hunderte Meilen vom Meere entfernt, die man lange aus dem Grunde bezweifelte, dafs man die Nähe des Meeres als eine unumgängliche Bedingung zu Vulkan-Ausbrüchen betrachtete, ist durch Mittheilungen von A. v. Humboldt bestätigt worden **). Derselbe stellt die Ansicht auf, dafs diejenige Einsenkung von Asien, von welcher das caspische Meer den tiefsten Theil ausmacht, dessen Spiegel um 300 Fufs tiefer liegt, als der des Weltmeers, durch vulkanische Erhebung von Persien und anderer, in gewisser Entfernung davon gelegener höherer Länder, vielleicht auch des tartarischen Hochlandes, entstanden sei.

Erdbeben.

Die Anzahl der im J. 1830 bemerkten Erdbeben ist nicht grofs gewesen. Den 26. Jan. bemerkte man in Lucca von ¼4 bis ¼6 Morgens 3 kleinere Erdstöfse; den 7. Februar um 10 Uhr Morgens in Agram ein geringer Stofs. Den 9. März stürzte in

*) Poggendorff's Annal. XX. 131.

**) A. a. O. XVIII. 1. u. 319.

Folge eines Erdbebens im Kaukasus ein grofser Theil eines hohen Berges in ein fruchtbares Thal hinab und zerschmetterte über 500 Menschen, die ihre Zuflucht im Tempel gesucht hatten. Kleinere Stöfse wurden zu Mühlhausen bemerkt; zu St. Louis und Basel ein starker Stofs, von einem rollenden Getöse, wie aus grobem Geschütz, begleitet; und endlich haben ganz kürzlich die Zeitungen undetaillirte Angaben über ein Erdbeben in China berichtet, welches sich sehr weit erstreckt und 12 Städte zerstört haben soll, wobei mehr als eine Million Menschen umgekommen wäre.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,
den 31. März 1832.

Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Zwölfter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1833.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Physik und Chemie.

Schall. Gränze der Hörbarkeit tiefer Töne.

[S]avart, dessen Untersuchung über die Hörbarkeit [hoher] Töne ich im letzten Jahresberichte p. 2. an[führte], hat dieselbe auch in Beziehung auf die tie[fen T]öne fortgesetzt *). Man nahm an, die geringste [Zah]l einfacher Schwingungen, die zu einem zu[samm]enhängenden Ton verschmelzen könne, sei 32 [in de]r Sekunde, und diefs sei also der tiefste hör[bare] Ton; allein es ist klar, dafs wenn man Töne [hervo]rbringen könnte, bei denen ein jeder Schwin[gungs]-Eindruck länger als $\frac{1}{16}$ Sekunde dauerte, [diese] Töne noch tiefer sein würden. Diefs zu [bewer]kstelligen, bediente er sich einer ähnlichen [Vorri]chtung, wie für die hohen Töne. Wenn ein [gezah]ntes Rad mit einer gewissen Geschwindigkeit [umged]reht, und ein Kartenblatt nahe daran und [vertik]al auf die Ebene des Rades gehalten wird, je[doch] so, dafs es nicht von den Zähnen des Rades [getro]ffen werden kann, so mufs offenbar ein jeder [Zahn] auf der einen Seite der Karte Luft zusammen[press]en, und auf der andern Seite sie verdünnen; [zwisc]hen diesen beiden findet ein Augenblick statt, [wo] das Gleichgewicht wieder hergestellt ist, näm[lich] der Augenblick, wo der Zahn an dem Rande [der] Karte vorbeigeht. Die Wiederherstellung die-

*) Annales de Chimie et de Physique. XLII. 69.

ses Gleichgewichts ist von einem Tone begleitet, der aus derselben Ursache entsteht, wie der Ton, der entsteht, wenn man von einem Federköcher plötzlich den Deckel abzieht.

Es kam nun darauf an, einen jeden dieser Töne so lange anhaltend zu machen als möglich, um, mit Verminderung ihrer Anzahl in einer gegebenen Zeit einen ausgehaltenen Ton zu behalten. Diefs wurde auf die Weise bewerkstelligt, dafs eine Eisenstange von $2\frac{1}{2}$ Fufs Länge, 2 Zoll Breite und 6 Linien Dicke an eine rotirende Achse befestigt wurde, die sie in der Mitte der breiteren Seite schnitt. Als diese nun in eine rotirende Bewegung versetzt wurde, während auf jede Seite der Achse dünne Brettchen hinlänglich fest und so gesetzt wurden, dafs die rotirende Eisenstange nahe daran vorbeiging, ohne sie aber zu berühren, entstand ein so starker Ton, dafs weder menschliche Stimmen noch Orgelpfeifen davor gehört werden konnten. Nach einem Mittel aus dem Urtheil mehrerer Personen, wurde dabei ein ausgehaltener Ton von 14 bis 16 einfachen Schwingungen in der Minute erhalten. Allein es ist klar, bemerkt Savart, dafs wenn man die Eisenstange verlängert, und folglich der Eindruck eines jeden einzelnen Stofses länger dauert, man eine geringere Anzahl einzelner Schwingungen bedarf. Hieraus scheint zu folgen, dafs es keine Grenze der Hörbarkeit sowohl von tiefen als hohen Tönen geben möchte, wenn man bei den ersteren den Eindruck auf das Gehörorgan von jedem einzelnen Stofse, woraus der Ton gebildet wird, verlängern, und bei den letzteren hinreichend verkürzen könnte.

Leitung des Schalles

Wheatstone *), dessen Versuche über die sogenannte Polarisation des Schalles im Jahresbe-

*) Journal of the Royal Institution. II. 223.

richt 1825 p. 3. angeführt wurden, hat einige Versuche beschrieben, die zum Endzweck hatten, vermittelst eines starren Metalldrathes musikalische Töne von einem Instrument auf ein anderes zu übertragen. Leitet man z. B von einem Fortepiano einen Metalldrath, rechtwinklig von dem Resonanzboden des Instruments und in einiger Entfernung von dem Stege, zu einem andern Fortepiano, einer Guitarre oder Mandoline u. dgl., und zwar ebenfalls rechtwinklig, auf den Resonanzboden, so wiederholt das letztere Instrument die Töne, welche von dem ersteren hervorgebracht werden; befinden sich beide in verschiedenen Zimmern eines Hauses, so hört man das secundäre Instrument tönen, ohne etwas von dem unmittelbaren Ton desjenigen Instrumentes zu hören, auf welchem gespielt wird. Geht der Drath durch zwei Wohnungen, so hören die Personen, welche sich in dem Zimmer der zwischenliegenden Wohnung befinden, durch die der Drath geführt ist, nicht mehr von den Tönen, als auf gewöhnlichem, unmittelbarem Wege zu ihnen gelangen kann, d. h. eben so wenig, wie wenn der Drath gar nicht vorhanden wäre. Wenn der tonleitende Drath gebogen werden mufs, so pflanzt er zwar den Ton noch fort, allein in dem Maafse schwächer, je mehr sich die Biegung einem rechten Winkel nähert (gleich viel ob der Winkel scharf oder abgerundet sei); allein darüber hinaus nimmt der Ton wieder zu in dem Maafse, als der Winkel spitzer wird, so dafs er fast unvermindert gehört wird, wenn der umgebogene Theil mit dem andern parallel ist.

durch feste lineare Leiter.

Hydraulischer Ton.

Durch eine eigne, sehr einfache Vorrichtung hat Cagniard-Latour *) gezeigt, dafs man in

*) Le Lycée, 15. Dec. 1831.

Wasser Töne hervorbringen kann vermittelst einer Pfeife, von etwas anderer Einrichtung, als die gewöhnlichen sogenannten Sifflets haben. Er nennt diese Pfeife Conduit Siffleur, und der Versuch wurde unter Wasser mittelst einer an die Pfeife angebundenen Cautschuckblase gemacht, indem diese abwechselnd zusammengedrückt wird und sich wieder ausdehnt. Indem er, wiewohl auf indirectem Wege, eine Vergleichung zwischen den hydraulischen Tönen folgender Flüssigkeiten anstellte, fand er, daſs, unter übrigens gleichen Umständen, von einer 20 Zoll hohen Säule, folgende Anzahl von Schwingungen in der Sekunde erhalten werden:

Reines Wasser	1,478
Alkohol von 36° Baumé	1,400
Lösung von Chlorcalcium von 13°	1,488
Schwefelsäure von 66°	1,280
Salzsäure von 21°	1,472
Quecksilber	640

Der Ton von letzterem war trompetenartig.

Eigne Art von Klangfiguren.

Bei seinen Versuchen über die sogenannten Klangfiguren hatte Chladni bemerkt, daſs leichte Körper, wie die abgeschabten Pferdehaar-Theilchen vom Violinbogen, Lycopodium u. dgl., ganz andere Figuren bildeten, wie schwerere, namentlich Sand, der stets von den am stärksten erschütterten Stellen auf die ruhenden zurückgeworfen wurde, während dagegen die leichteren Körper sich gerade auf den ersteren sammelten. Die Erklärung dieses Verhaltens war nicht befriedigend. Durch eine Reihe gut ausgeführter Untersuchungen hat nun Faraday *) gezeigt, daſs die von leichten Körpern gebildeten

*) Philosophical Magazin and Annals of Philosophy, X. 42. Phil. Transact. of the Royal Soc. 1831. p. 1.

Figuren in Folge der Strömungen entstehen, welche der tönende Körper in der Luft oder dem umgebenden Medium erregt; dafs also Luftströme die leichten Körper nach andern Richtungen führen, als wohin die Bewegung des tönenden Körpers sie zu führen strebt, und wohin die schwereren, deren Bewegung nicht von der Luft bestimmt wird, geworfen werden. So fand er, dafs im luftleeren Raum sich Lycopodium wie Sand verhielt, und auf einer unter Wasser tönenden Scheibe verhielt sich der Sand wie das Lycopodium in der Luft, weil die Strömungen im Wasser die Bewegung des Sandes bestimmten.

In einem ganz interessanten Anhang zu dieser Abhandlung führt Faraday Untersuchungen über diejenigen Bewegungen an, die auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entstehen, mit denen ein tönender Körper in Berührung gesetzt wird. In Betreff des Näheren mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Töne durch Berührung eines erhitzten Metalles mit einem kalten.

Eine eigenthümliche Art der Hervorbringung von Tönen ist von Trevellyan beobachtet worden. — Derselbe fand, dafs wenn ein vierseitiges Stück Eisen (a poker) an dem einen Ende mäfsig erhitzt, mit diesem heifsen Ende auf ein Stück Blei und mit dem kalten auf die Ebene, worauf das Bleistück lag, gelegt wurde, beim Erkalten ein Ton entstand. Faraday *) hat gezeigt, dafs diefs, unter gleichen Umständen, auch mit anderen Metallen als Blei und Eisen statt findet. Die Ursache des Tones schreibt er einer Erschütterung zu, in welche das Metall dadurch versetzt wird, dafs der Punkt auf dem Blei oder dem kalten Metalle, der am stärksten erhitzt wird,

*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 141. Journ. of the Roy. Inst. II. 119.

sich hervorhebt und in Folge der Ausdehnung zur Seite schiebt, wodurch ein anderer Punkt in bessere Berührung kommt, stärker erwärmt wird und in seiner Stellung sich auf gleiche Weise verändert. Indem dergestalt das erhitzte Metall, in unendlich kleinen Zeiträumen, von einem Punkt der einen Seite auf einen anderen Punkt der anderen Seite geworfen wird, entsteht der Eindruck eines zusammenhängenden Tones.

Tönen des Phosphors beim Erstarren.

Cagniard-Latour *) beschreibt einen Versuch, wobei durch Erstarren von Phosphor ein Ton entsteht. Man bringt einige Grammen Phosphor in eine weite, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwa 18 bis 20 Zoll Länge, gieſst dann warmes Wasser darauf, so daſs der Phosphor schmilzt und die Röhre fast damit angefüllt ist. Stellt man sie nun auf einen Resonanzboden, z. B. von einem Clavier, so hört man in dem Augenblick, wo der Phosphor erstarrt, einen schnell vorübergehenden Ton, ganz ähnlich dem, der entsteht, wenn die mit Wasser gefüllte Röhre dadurch tönend gemacht wird, daſs man sie der Länge nach mit einem nassen Tuche reibt.

Licht. Neue Analyse des prismatischen Farbenbilds.

Die durch die Brechung im Prisma entstehende Zertheilung des Lichtes in Farben ist verschiedentlich erklärt worden. Newton betrachtete das farblose Licht als das Product der 7 verschieden gefärbten einfachen Lichtstrahlen, wovon ein jeder eine ungleiche Brechbarkeit besäſse. Der Umstand, daſs 4 dieser Grundfarben durch Vermischung von zweien der 3 übrigen hervorgebracht werden kann, hat immer die Vermuthung unterhalten, daſs diese drei, nämlich Roth, Gelb und Blau, die eigentlichen

*) Le Lycée, 24. Nov. 1831.

Hauptfarben im Farbenbilde seien, durch deren Vermischung alle übrigen Farben entstehen. Die Versuche, diese letztere Ansicht zu beweisen, gegen Newton's Gründe für die Annahme von 7 Hauptfarben, sind gewöhnlich mehr oder weniger ungünstig ausgefallen. Neuerlich aber hat Brewster *) über diesen Gegenstand eine Aufklärung gegeben, die das Verhalten in das rechte Licht zu stellen scheint. Nach seiner Analyse des prismatischen Farbenbildes besteht dasselbe nur aus den 3 Hauptfarben, Roth, Gelb und Blau, die 3 Spectra von gleicher Länge bilden, und die alle drei genau auf dieselbe Stelle fallen. Diese 3 Spectra haben die Eigenschaft, daſs die Intensität des Lichts von dem einen Ende bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, wo sie in ihrem Maximum ist, und dann gegen das andere zu wieder abnimmt. Der Punkt, welcher dem Maximum entspricht, fällt bei jeder einzelnen Farbe auf verschiedene Stellen, und die Zunahme vom Ende bis zum Maximum ist nicht gleichförmig oder für jede Farbe gleichartig. Brewster hat dieses Verhalten dadurch anschaulich gemacht, daſs er jedes einzelne Spectrum durch eine krumme Linie darstellt. Aus diesem Diagramm folgen sichtlich einige nothwendige Eigenschaften des prismatischen Lichtes, deren Wirklichkeit Brewster auch auf experimentalem Wege dargelegt hat. So hat er gezeigt, daſs sich auf jedem Punkt des Spectrums eine Portion farbloses Licht befinden müsse, dadurch entstanden, daſs, bei der Erstreckung aller 3 Spectra über dieselbe Oberfläche, so viel farbloses Licht entstehen muſs, als aus der auf dieser Stelle befindlichen geringsten Menge farbigen Lichts, mit richtig proportionirten

*) Edinb. Journ. of Science. N. S. V. 197.

Mengen der andern beiden, hervorgebracht werden kann, und daſs dieses Licht, da es aus gefärbten Strahlen von vollkommen gleicher Brechbarkeit zusammengesetzt ist, nicht weiter in Farben gebrochen werden kann. Um dieses farblose Licht für sich aufzusammeln, lieſs er das gemischte Licht durch durchsichtige Körper von bestimmten Farben gehen, d. h. durch Körper, welche das Vermögen besitzen, Strahlen von gewissen Farben nicht hindurchzulassen, wozu er theils Glas, theils getrockneten klaren Leim (coloured transparent wafers), theils Oele oder die wäſsrigen Lösungen gefärbter Stoffe nahm. Auf diese Weise erhielt er das weiſse Licht von seiner farbigen Beimischung isolirt, und konnte dadurch factisch seine Unveränderlichkeit in allen den Fällen darlegen, wo das gewöhnliche farblose Licht in Farben gebrochen wird. — Auf ähnliche Weise glückte es ihm, die Erstreckung eines jeden einzelnen Farbenbildes über die ganze Oberfläche des gemeinschaftlichen Spectrums zu erweisen. Diese Betrachtungen sind die Grundlage zu einer Menge neuer Untersuchungen über die Eigenschaften des Lichts geworden, womit die Lehre vom Licht ohne Zweifel später bereichert werden wird.

Brewster macht bei dieser Gelegenheit auf eine nicht selten vorkommende physiologische Erscheinung aufmerksam, daſs nämlich gewisse Personen die Farben mit solcher Unsicherheit sehen, daſs sie nicht zwei Farbennüancen von einander unterscheiden können, besonders nicht diejenigen, welche mehr oder weniger Roth eingemischt enthalten. Nimmt man an, daſs für solche Personen das rothe Farbenbild nicht wahrnehmbar sei, sondern nur das blaue und gelbe, so lassen sich alle Einzelnheiten die-

ser Unvollkommenheit im Sehorgan ganz einfach erklären *).

Airy **) hat die Bemerkung gemacht, daſs die Erklärung der Brechung des Lichts in farbige Ringe, nach Newton's Annahme der abwechselnden Neigung der Strahlen leicht hindurchzugehen oder leicht reflectirt zu werden, einer experimentalen Prüfung der Art unterworfen werden kann, daſs die Unrichtigkeit derselben vollständig dargelegt wird. Nach der Undulationstheorie erklärt man diese Erscheinung bekanntlich mit Interferenz. Ein Experimentum crucis ist, wenn man eine Art Licht erhalten kann, welches von der einen Seite der dünnen Luftschicht, worin sich die farbigen Ringe zeigen, reflectirt werden kann, und von der andern nicht. So lange der Versuch auf die gewöhnliche Weise angestellt wird, daſs man nämlich eine Glaslinse auf eine Glasscheibe legt, so daſs beide Seiten Glas sind, so kann keine Portion vom Licht eliminirt werden; legt man aber eine Linse auf eine Metallfläche, und ist das auffallende Licht polarisirt und in dem polarisirenden Winkel, so dürfen nach der Undulationstheorie keine Ringe entstehen, während solche dagegen nach der Emanationstheorie sichtbar werden müssen. Wird der Einfallswinkel nach und nach verändert, so müssen anfangs Ringe erscheinen, nachher verschwinden und darauf wiederkommen, allein mit den Complementfarben. Alles dieſs traf

Neues Phänomen, gegen die Emanationstheorie streitend.

*) Dalton nimmt an (a. a. O. p. 88.), daſs in den Augen der mit diesem Sehfehler behafteten Menschen die Glasfeuchtigkeit gefärbt sei, so daſs sie weder rothes noch grünes Licht hindurchlasse. Letzteres würde dann heiſsen: weder mit Blau noch mit Gelb gemischtes Licht.

**) Phil. Mag. and. Ann. X. 141.

bei Anstellung des Versuchs ein, wie es nach der Undulationstheorie vorauszusehen war.

Nobili's farbige Ringe.

Nobili *) hat Betrachtungen über die farbigen Ringe publicirt, über deren Entstehung auf electrochemischem Wege im Jahresberichte 1829 p. 18. das Nähere angeführt ist. Er nennt diese Art Farben-Erscheinung *Metallochromi*, und vergleicht die Beschaffenheit der Farben in den auf einander folgenden Ringen mit den Farben, die in den bekannten Newton'schen Ringen entstehen, mit denen er die metallochromischen nicht übereinstimmend gefunden hat. In Betreff seiner Ideen hierüber mufs ich auf seine Abhandlung verweisen, und will hier nur bemerken, dafs Nobili's Meinung, als betrachte ich die durch Erhitzen auf polirten Metallen entstehenden Häutchen für Suboxyde, auf einem Mifsverständnifs beruht, und dafs Nobili's Erklärung, diese Farben entständen durch eine dünne Schicht von Sauerstoff, die sich auf das Metall gelagert habe, ohne sich damit zu verbinden, gewifs nicht annehmbar ist. Zuletzt hat Nobili **) gezeigt, dafs diese Ringe, oder richtiger die dünnen Häutchen, durch welche sie hervorgebracht werden, die Eigenschaft besitzen, das Licht zu polarisiren.

Elliptische Polarisation des Lichts.

Brewster, durch dessen wichtige Arbeiten, wie wir so eben sahen, die Lehre vom Licht noch immer die gröfsten Bereicherungen gewinnt, hat in einer besonderen Abhandlung ***) die Gesetze und Erscheinungen eines Polarisations-Verhältnisses bei der Brechung gegen Metallflächen untersucht und be-

---

*) Neues Jahrbuch für Chemie und Physik. 1831. I. 406. III. 57. und 197.

**) A. a. O. p. 207.

***) Poggendorff's Annal. XXI. 219.

schrieben, welches er elliptische Polarisation nennt. Indem ich mich auf die im vorigen Jahresberichte p. 4. angegebenen Gründe berufe, mufs ich mich hier mit Hinweisung auf die Abhandlung begnügen. Die Sache ist nicht neu; die Grundlage zu dieser Entwickelung ist in der von Brewster schon 1815 entdeckten Thatsache enthalten, dafs ein Strahl von polarisirtem Licht, durch successive Brechungen von Silber oder Gold, in Complementfarben zerlegt werden kann.

Gesetz für die Modificationen, die polaris. Licht durch Brechung erhält.

Eine schon ältere Arbeit vom verstorbenen Fresnel ist jetzt publicirt worden *); sie betrifft das Gesetz für die Modificationen, die das polarisirte Licht durch Brechung erhält; sie steht in nahem Zusammenhang mit der vorhergehenden Arbeit, und gestattet, gleich dieser, keinen leichtfafslichen Auszug.

Polarisation des Lichts in Krystallen.

Ueber die Polarisation des Lichts in krystallisirten Körpern haben wir Arbeiten erhalten: 1) Von A. Seebeck **) über die Polarisationswinkel im Kalkspath, wodurch dieser junge Naturforscher theils ältere Angaben von Brewster bestätigt, theils manches Neue hinzugefügt hat. 2) Von Airy ***) über die Natur eines Lichtstrahls, der beim Durchgang durch einen Quarzkrystall polarisirt worden ist, verglichen mit dem Verhalten des Kalkspaths. Das so merkwürdig abweichende Verhalten von andern Krystallen, welches die Quarzkrystalle in sogenanntem circulär polarisirten Licht zeigen, hat schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Airy hat diese Verschiedenheit durch die Annahme zu erklären ge-

*) Annales de Chimie et de Physique. XLVI. 225.

**) Poggend. Annal. XXI. 290.

***) Ed. Journ. of Science. V. 274. Pogg. Ann. XXXIII. 204.

sucht, dafs in dem Quarz zwei elliptisch polarisirte Lichtbündel entstehen, der eine rechts, der andere links; und die auf diese Annahme gegründeten Berechnungen stehen mit den eben so sonderbaren als verwickelten Lichtphänomenen, welche unter den genannten Verhältnissen von Quarzkrystallen hervorgebracht werden, in Uebereinstimmung. — 3) In einem Aufsatz über die optische Structur des Amethysts, hat Marx *) gezeigt, dafs das optische Verhalten dieses Minerals anders ist als bei den gewöhnlichen Quarzkrystallen. Diefs ist aber nicht eine Folge des färbenden Stoffes im Amethyst, sondern ist auch der Art farblosen Quarz eigenthümlich, dessen Bruchflächen eine Menge feiner, wellenförmiger Linien zeigen, wodurch namentlich die brasilianischen Amethyste und Quarze characterisirt sind. Diese werden dabei auch von einer Stahlspitze geritzt, die nicht hart genug ist, um einen gewöhnlichen Quarzkrystall zu ritzen.

Mikroskope und optische Instrumente.

Ueber Mikroskope haben namentlich englische Gelehrte mehrere Artikel publicirt, mit deren blofser Erwähnung ich mich aber hier begnügen mufs.

Potter **) hat die Construction und besonders die Erleuchtung des Newton'schen Mikroskops verbessert, und empfiehlt es vor den anderen den Naturforschern. Brewster ***) hat über die beste Beleuchtungsweise der Objecte Vorschriften gegeben. Lister †) hat verschiedene, auf die Verbesserung zusammengesetzter Mikroskope anwendbare Eigenschaften achromatischer Objectivgläser an-

*) Neues Jahrb. für Ch. u. Ph. 1831. I. 1.

**) Eding. Phil. Journ. VI. 61.

***) A. a. O. p. 83.

†) A. a. O. V. 169. 249.

gegeben, und Goring *) hat den Einfluſs des monochromatischen Lichts beim Gebrauche von Mikroskopen, so wie den Achromatismus und die sphärische Aberration in dem Okularstück der Teleskope, abgehandelt.

Phosphorescenz der Körper durch electrische Schläge.

Im letzten Jahresberichte p. 10. erwähnte ich einiger von Pearsall angestellter Versuche, welche die schon früher bekannte Eigenschaft des electrischen Funkens, manchen Körpern das Vermögen zu ertheilen, nach gelinder Erwärmung im Dunkeln leuchtend zu werden oder, wie man es zu nennen pflegt, zu phosphoresciren, bestätigt haben. Diese Versuche sind fortgesetzt worden **), und zwar mit Resultaten, die hier in der Kürze angeführt zu werden verdienen. Nicht allein solche Körper, die in ihrem fossilen Zustande die Eigenschaft haben, zu phosphoresciren, sondern auch andere können durch electrische Schläge diese Eigenschaft bekommen. Als Beispiele hiervon werden mehrere Arten von kohlensaurem Kalk, calcinirte Fischknochen und Schneckenschalen angeführt.

Bei solchen, die schon in ihrem natürlichen Zustande phosphoresciren, wird diese Eigenschaft durch Electricität erhöht. Diejenigen, welche durch zu starkes Erhitzen dieselbe verloren und durch electrische Schläge wieder bekommen haben, phosphoresciren dann selten mit eben so gefärbtem Licht wie vorher. Inzwischen hängt die Farbe viel vom (wenn ich so sagen darf) Lichtreichthum des phosphorescirenden Körpers ab; denn er fand, daſs derselbe Körper nach einigen electrischen Schlägen schwach leuchtete, z. B. mit purpurfarbenem Licht,

*) Edinb. Phil. Journ. V. 52.

**) Journal of the Roy. Soc. I. 267.

nach mehreren stärker und mit grünem Licht, und nach 100 Schlägen, oder beim Maximum seiner Phosphorescenz, war das Licht fast weifs. Das durch den electrischen Funken erlangte Vermögen, zu phosphoresciren, erhielt sich mehrere Monate lang. Bei dieser Gelegenheit fand es sich, dafs gefärbte Flufsspathe, welche mit ihrem Vermögen zu phosphoresciren beim Erhitzen auch ihre Farbe verloren hatten, bei Wiederherstellung ihrer Phosphorescenz durch electrische Schläge, sich öfters, jedoch nicht immer, wieder färbten, wiewohl selten mit derselben Farbe, die sie zuvor hatten. Purpurfarbener, nicht erhitzter Flufsspath wurde durch electrische Schläge dunkler gefärbt; der anders gefärbte aber wurde nicht verändert. Wenn sich geglühter Flufsspath durch electrische Schläge färbte, so wurde die Farbe stärker an den Kanten und Ecken, so wie auch an den von Sprüngen gebildeten Kanten. Diese neu erhaltene Farbe verblich wieder leicht am Tageslicht. Die im natürlichen Zustand am stärksten gefärbten Flufsspathe wurden auch durch Electricität am stärksten gefärbt. Die Farben variirten zwischen Roth, Lilla und Blau. Alle diese Versuche glückten auch, wenn die angewandten Proben in Glasröhren eingeschlossen waren. Mit dem durch Entladung der electrischen Säule erhaltenen Licht konnten sie zwar ebenfalls hervorgerufen werden, allein schwächer. Pearsall vermuthet, die Phosphorescenz beruhe auf einer inneren krystallinischen Structur, die sich jedoch auch in geschlämmtem Pulver erhalte, da solches beim Erhitzen phosphorescire, diefs aber nach der Auflösung und Fällung nicht mehr thue. Er führt an, dafs Apatit, der stark phosphorescirt, nach Auflösung in Salzsäure und Fällung, diese Eigenschaft verliere und sie

durch den electrischen Funken nicht wieder erhalte; allein dabei scheint er vergessen zu haben, dafs das Gefällte ein anders zusammengesetztes Salz ist. — Er fand, dafs Flufsspath, wenn man ihn in Salzsäure auflöst und durch Ammoniak wieder fällt, weder phosphorescirte, noch durch electrische Schläge diese Eigenschaft wieder erlangen konnte. Dagegen phosphorescirten kleine Krystalle, die sich beim Verdunsten der salzsauren Lösung gebildet hatten. Als Resultat seiner Versuche hatte v. Grotthufs angegeben, dafs Flufsspath, der sein Vermögen zu phosphoresciren noch besafs, nach der Auflösung und Fällung dasselbe noch behalten hatte; dafs aber solcher, der es schon vorher verloren hatte, dasselbe nach der Auflösung und Fällung nicht wieder bekam.

Wärme. Leitung ders.

Duhamel *) hat die Lehre von der Leitung der Wärme, sowohl von einem Theil zu einem andern Theil in demselben Körper, als von einem Körper zu einem andern, mathematisch zu behandeln versucht. Diese Arbeit ist von der Natur, dafs in einem Bericht, wie dieser, keine Rechenschaft davon gegeben werden kann. Zufolge seiner Berechnungen über die Wärmeleitung glaubt er einen Fehler nachweisen zu können, der bei Bestimmung der Abkühlungszeiten vermittelst des Thermometers vorkommen kann **). Die Ursache des Fehlers liegt darin, dafs das Glas, während der Erwärmung oder Abkühlung der Thermometerkugel, in dem Medium, dessen Abkühlungs-Geschwindigkeit gemessen werden soll, nicht dieselbe Temperatur wie inwendig das Quecksilber hat; da aber das

*) Le Lycée. 3. Nov. 1831.

**) A. a. O. 8. Dec. 1831.

Thermometer vorher graduirt ist und die Temperatur des Glases und Quecksilbers im Gleichgewicht anzeigt, so kann die Angabe unmöglich richtig werden, wenn dieses Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

Lamé und Clapeyron *) haben die Umstände berechenbar zu machen gesucht, welche bei der durch Abkühlung eintretenden Erstarrung einer liquiden Kugel statt finden, in der Absicht, diese Verhältnisse auf die allmälig zunehmende Abkühlung der Erde, und auf die Erstarrung der, aller Wahrscheinlichkeit nach, im Innern noch flüssigen Masse anzuwenden. Ich verweise deshalb auf die Abhandlung.

Mitteltemperaturen auf der Erde.

Brewster **) hat eine interessante Untersuchung über die Mitteltemperaturen auf unserem Erdball angestellt. Wenn diese von dem erwärmenden Einfluſs der Sonne abhängen, so ist es klar, daſs es ein gewisses allgemeines Gesetz geben müsse, nach welchem sie vertheilt sind. Ein solches aufzufinden, versuchte schon Mayer, und Lichtenberg berechnete nach Mayer's Formel die gemachten Beobachtungen, woraus jedoch hervorgeht, daſs die Formel auf einem unrichtigen Grund beruht, indem das Resultat der Rechnung fast überall voraussetzt, daſs durch die Beobachtung die Temperatur um einige Grade zu hoch angegeben sei. Brewster hat eine andere versucht, und hat gefunden, daſs die Beobachtungen, von dem Aequator über Europa, mit der Annahme, daſs die Mitteltemperatur mit dem Cosinus der Breite variire, gut übereinstimmen. Wird dann, nach v. Humboldt, die

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 250.

**) Edinb. Journal of Science. N. S. IV. 300.

die Mitteltemperatur am Aequator zu 81°,5 Fahrenh. (oder 20°,14 C.) angenommen, so ist die Formel T=20,14 cos. Lat. Eine vergleichende Aufstellung von beobachteten und berechneten Mitteltemperaturen von 30 Orten zwischen dem Aequator und Uleåborg stimmt so nahe hiermit zusammen, daſs sie nach einer Mittelzahl keinen gröſsern Fehler als 0,8 von einem Fahrenheit'schen Grad für jede Beobachtung voraussetzt. Fügt man nun hinzu, daſs das Resultat der Berechnung nur mit der Mitteltemperatur von, über die Meeresfläche wenig erhöhten Orten übereinstimmen kann, so scheint die Formel als richtig angenommen werden zu können. Für Punkte, die sich theils hoch in die Atmosphäre erheben, und für solche, deren Temperatur von groſsen und fortdauernden Strömungen im Weltmeere abhängen, die aus wärmeren oder kälteren Zonen groſse Massen Wassers wegführen, dessen Temperatur auf die der Atmosphäre und des angränzenden Landes Einfluſs hat, kann natürlicher Weise keine passende Formel aufgefunden werden. Ich übergehe darum den letzteren Theil von Brewster's Arbeit, worin er die groſsen Abweichungen vom Resultat der Formel behandelt, wie sie von in Amerika und in den Hochlanden Asiens gemachten Beobachtungen angedeutet werden, und die er unter eine gewisse Regel zu bringen sucht durch Annahme von zweien Kältepolen, wo die Mitteltemperatur noch niedriger als am Pol selbst (=−20°) sein, und deren Lage ziemlich nahe mit den beiden bisher angenommenen, magnetischen Nordpolen zusammentreffen soll.

Spec. Wärme der Metalle.

Ueber die spec. Wärme der Metalle hat Potter *) Versuche angestellt, auf die Art, daſs be-

*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 75. VI. 168.

stimmte Quantitäten durch Wasser von einer gewissen Temperatur zu einer anderen abgekühlt wurden. Einige seiner Resultate stimmten mit denen von Dulong und Petit überein, andere nicht, was diesen, allem Anschein nach, weniger geübten Experimentator veranlafste, über die Arbeit seiner Vorgänger ein ungünstiges Urtheil zu fällen. Johnston *) hat die Unvollständigkeit der angestellten Untersuchungen erwiesen, zu denen Potter z. B. gemünztes Silber und Gold genommen, und wobei er nicht angegeben hatte, auf welche Weise er sich von der Reinheit der übrigen Metalle überzeugt habe, ungeachtet er in seiner Abhandlung in eine Discussion über das Verhältnifs der spec. Wärme zu den Atomgewichten eingeht. Nach Kenntnifsnahme der von Johnston gemachten Bemerkungen, hat Potter neue Versuche publicirt, nach denen seine Resultate besser mit denen von Dulong und Petit übereinstimmen, wiewohl sie noch immer in Betreff der drei Metalle: Gold, Wismuth und Blei, noch etwas, jedoch weniger als zuvor, davon abweichen. Folgende Tabelle diene zur Vergleichung:

	P.	D. & P.
Eisen	0,113 à 114	0,1100
Kupfer	0,096	0,0949
Zink	0,094	0,0927
Silber	0,059	0,0557
Zinn	0,056	0,0514
Antimon	0,052	0,0507
Gold	0,034	0,0298
Quecksilber	0,033	0,0330
Wismuth	0,033	0,0288
Blei	0,032	0,0293

*) Edinb. Journ. of Sc. N. S. V. 278.

Alles, was sich also über Potter's Versuche sagen läſst, ist, daſs sie die von Dulong und Petit bestätigen, nicht aber, daſs sie dieselben berichtigen in den Zahlen, worin sie davon abweichen. — Wahrscheinlich wird man künftig die Zahlen dieser Reihe vollkommen genau erhalten können, durch Berechnung aus den Atomgewichten oder einfachen Brüchen davon.

Spec. Wärme des Wassers bei ungleich. Temperat.

Untersuchungen über die specifische Wärme der Körper sind, mit der Aussicht auf viel versprechende Resultate, von Neumann in Königsberg begonnen worden *). Er suchte die Art Veränderung in der spec. Wärme zu bestimmen, welche das Wasser durch Temperatur-Aenderung erlangt. Das Resultat dieser Versuche, denen er jedoch noch nicht den Grad von Genauigkeit gegeben zu haben glaubt, dessen sie fähig seien, ist, daſs die Veränderung in der aufgenommenen Wärmemenge sehr geringe ist, und daſs sie mit der Temperatur zunimmt. Jedoch ist die spec. Wärme des Wassers bei +100°, verglichen mit seiner spec. Wärme bei 0° als Einheit, nicht mehr als 1,0176.

Von noch höherem theoretischen Werth ist seine Untersuchung über die spec. Wärme von Mineralien **). Diese Untersuchung, die mit groſser Aufmerksamkeit auf alle die Umstände, welche irre führen können, ausgeführt zu sein scheint, ist auf eine groſse Anzahl von Mineralien ausgedehnt worden. In Betreff der einzelnen Zahlen, welche ihre spec. Wärme ausdrücken, verweise ich auf seine Tabelle; hier glaube ich nur auf das Resultat aufmerksam machen zu müssen, welches ungezwungen

*) Poggend. Annal. XXIII. 40.

**) A. a. O. p. 1.

aus dieser Untersuchung hervorzugehen scheint,
das von Dulong und Petit gefundene Verh
zwischen den Atomgewichten und der specif
Wärme einfacher Körper auch für zusammenge
Körper gilt, in der Art, dafs ihr Atomgewicht,
tiplicirt mit ihrer spec. Wärme, dieselbe S
gibt für, aus derselben Anzahl einfacher Atom
sammengesetzte Körper.

Folgende, aus Neumann's Abhandlung
nommene Beispiele werden diefs erläutern:

Oxyd.	wicht.	spec. Wärme.	Multiplicat. beider.	spec. Wärme.	d. Rechnung vom Versuch.
Talkerde . . .	2,58	0,276	0,712	0,264	+ 0,012
Quecksilberoxyd .	13,65	0,049	0,671	0,050	— 0,001
Zinkoxyd . . .	5,03	0,132	0,664	0,136	— 0,004
Kupferoxyd . .	4,957	0,137	0,680	0,138	— 0,001
			0,682		

2. Schwefelmetalle aus einem Atom von jedem Element.

Schwefelmetall.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Zinnober	14,66	0,052	0,762	0,052	—
Realgar (aus Persien)	6,71	0,1132	0,760	0,113	+ 0,0002
Bleiglanz	14,95	0,053	0,791	0,051	+ 0,002
Blende	6,04	0,115	0,695	0,125	— 0,010
			0,752		

Bei diesen, wo das zweite und vierte etwas abweichend sind, ist zu erinnern, dafs der Ver- mit Mineralien angestellt wurde, und dafs er dann mit der Rechnung pünktlich übereinstim- wird, wenn die Masse derselben frei von den Verbindungen ist.

3. Oxyde aus 2 Atom. Radical und 3 Atom. Sauerstoff.

Oxyd.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Eisenoxyd	9,78	0,169	1,652	0,184	—0,015
Mennige	28,89	0,0616	1,779	0,062	—
Chromoxyd	10,03	0,196	1,963	0,180	+0,016
			1,798		

4. Schwefelsaure Salze.

Salze.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Schwefelsaurer Baryt .	14,58	0,1088	1,586	0,1088	—
Schwefelsaurer Kalk .	8,57	0,1854	1,589	0,1850	—
Schwefelsaurer Strontian	11,48	0,1356	1,557	0,1380	—0,0024
Schwefels. Bleioxyd .	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

aus dieser Untersuchung hervorzugehen scheint, das von Dulong und Petit gefundene Verhä[lt] zwischen den Atomgewichten und der specifis[chen] Wärme einfacher Körper auch für zusammengese[tzte] Körper gilt, in der Art, daſs ihr Atomgewicht, [mul]tiplicirt mit ihrer spec. Wärme, dieselbe Su[mme] gibt für, aus derselben Anzahl einfacher Atome [zu]sammengesetzte Körper.

Folgende, aus Neumann's Abhandlung [ge]nommene Beispiele werden dieſs erläutern:

Oxyd.	Atomgewicht.	spec. Wärme.	Multiplicat. beider.	spec. Wärme.	d. Rechnung vom Versuch.
Talkerde . . .	2,58	0,276	0,712	0,264	+0,012
Quecksilberoxyd .	13,65	0,049	0,671	0,050	−0,001
Zinkoxyd . . .	5,03	0,132	0,664	0,136	−0,004
Kupferoxyd . . .	4,957	0,137	0,680	0,138	−0,001
			0,682		

2. Schwefelmetalle aus einem Atom von jedem Element.

Schwefelmetall.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Zinnober . . .	14,66	0,052	0,762	0,052	—
Realgar (aus Persien)	6,71	0,1132	0,760	0,113	+0,0002
Bleiglanz . . .	14,95	0,053	0,791	0,051	+0,002
Blende	6,04	0,115	0,695	0,125	−0,010
			0,752		

Bei diesen, wo das zweite und vierte etwas abweichend sind, ist zu erinnern, dafs der Versuch mit Mineralien angestellt wurde, und dafs er dann mit der Rechnung pünktlich übereinstimmend wird, wenn die Masse derselben frei von fremden Verbindungen ist.

3. Oxyde aus 2 Atom. Radical und 3 Atom. Sauerstoff.

Oxyd.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Eisenoxyd	9,78	0,169	1,652	0,184	—0,015
Mennige	28,89	0,0616	1,779	0,062	—
Chromoxyd	10,03	0,196	1,963	0,180	+0,016
			1,798		

4. Schwefelsaure Salze.

Salze.	Atomgewicht.	Gefundene spec. Wärme.	Product d. Multiplicat. beider.	Berechnete spec. Wärme.	Abweichung d. Rechnung vom Versuch.
Schwefelsaurer Baryt .	14,58	0,1088	1,586	0,1088	—
Schwefelsaurer Kalk .	8,57	0,1854	1,589	0,1850	—
Schwefelsaurer Strontian	11,48	0,1356	1,557	0,1380	—0,0024
Schwefels. Bleioxyd .	18,96	0,0848	1,607	0,0836	+0,0012

Die Uebereinstimmung ist höchst merkwürdig hier. Inzwischen finden sich hier, wie bei den einfachen Körpern, noch unerklärliche Abweichungen. Die Thonerde stimmt nicht mit dem Eisenoxyd überein. Eine Fortsetzung dieser Forschungen von einem mehr theoretischen Gesichtspunkt aus, und mit Anwendung vollkommen reiner Materialien, dürfte von dem höchsten Interesse werden.

Wasserdampf von ungleich erhitzten, in Wasser gesenkten Metallen.

Johnson *) hat eine Vergleichung angestellt zwischen der Menge von Wasserdampf, die sich von, zu ungleichen Temperaturen erhitzten und in Wasser getauchten Metallen, entwickelt, mit Rücksicht auf die Anwendbarkeit der Resultate auf Dampfmaschinen. Er fand, daſs Eisen, wenn es bis zur guten Weiſsglühhitze erhitzt und in Wasser gesenkt wird, in einem gleichen Zeitraum weniger Wasserdampf entwickelte, als Eisen, welches mit einer Hitze eingesenkt wurde, daſs es beim Tageslicht eben glühend erschien. Guſseisen gibt jedoch mehr Dampf als Schmiedeeisen. Das von Rothglühhitze bis zu +100° abgekühlte Schmiedeeisen gibt 0,1111 seines Gewichts Wasserdampf, oder 9 Th. Eisen verwandeln 1 Th. Wasser in Dampf; allein Guſseisen gibt 0,1212, oder 1 Th. Wasserdampf von 8¼ Th. Eisen. Die Ursache dieses Umstandes, daſs das heiſsere Eisen, in gleichem Zeitraum, nicht eben so viel Dampf gibt, wie das weniger heiſse, liegt in der zwischen dem Eisen und dem Wasser entstehenden Repulsion, wodurch sich zwischen beiden ein Abstand bildet, dessen mit der Temperatur wachsende Zunahme, die Mittheilung der Wärme an das Wasser in einem gröſseren Verhältniſs hindert, als die Erhöhung der Temperatur sie befördert, indem

*) Silliman's Amer. Journal. XIX. 292.

es scheint, als werde die Temperatur des Wassers von der von einem weißglühenden Körper ausstrahlenden Wärme nur unbedeutend erhöht, wie der Umstand beweist, daß ein Wassertropfen in einem weißglühenden Platintiegel, bei aufliegendem, ebenfalls glühendem Deckel, sich lange auf einer noch nicht bis zu +100° reichenden Temperatur erhält.

Haüy d. j. *) hat auf die Umstände aufmerksam gemacht, die dadurch, daß sie unrecht verstanden werden, Zersprengung der Dampfkessel veranlassen können. Es gibt eine Temperatur über +100°, noch weit von der Glühhitze entfernt, bei welcher ein polirtes Metall das darauf fallende Wasser abstößt, so daß dieses nur abgerundete und rotirende Tropfen darauf bildet. Gleich unter dieser Temperatur breitet sich das Wasser auf das Metall aus und verschwindet in einem Augenblick unter Aufkochen. Werden die Wände eines Dampfkessels erhitzt, so steigt das Vermögen des Metalls, Wasser auf den Berührungsflächen in Dampf zu verwandeln, mit der Temperatur, bis zu der Temperatur, wo das Metall das Wasser von sich abstößt. Gleich darunter ist folglich das Maximum der Dampfbildung. Steigt die Hitze darüber hinaus, so vermindert sich die Vollständigkeit des Contacts zwischen Wasser und Metall, und es nimmt folglich die erzeugte Dampf-Menge mit der weiteren Erhöhung der Temperatur ab, bis der bekannte Fall eintritt, daß das Wasser ohne zu kochen in einem glühenden Metallgefäß liegen kann. Ist das Maximum der Dampfbildungs-Temperatur auf der Metallmasse eines Kessels überschritten, und tritt die Gefahr einer Explosion durch die Tension des Was-

*) Le Lycée, 8. u. 9. Dec. 1831.

serdampfs ein, so entsteht eine solche unbedingt, wenn von Aufsen mit Erhitzen nachgelassen wird, so dafs die Temperatur des Metalls rasch bis zum Maximum von Dampfbildungskraft erniedrigt wird. — In Betreff der Anwendung dieser Ansichten zur Sicherung der Dampfkessel, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Wärmemessung. Nobili's Thermoskop.

Im vorhergehenden Jahresb. pag. 26. führte ich Nobili's thermomagnetischen Apparat an, der ein empfindliches Thermoskop abzugeben versprach. Die später damit angestellten Versuche haben diese Erwartung gerechtfertigt. Nobili und Melloni *) haben die Einrichtung dieses Instruments in der Art geändert, dafs dünne Wismuth- und Antimonstücke von prismatischer Form unter sehr spitzen Winkeln zusammengelöthet werden, ungefähr wie die Figur VVV, und dafs man 30 bis 50 solcher Paare zu einem Apparat von ungefähr gleicher Höhe und Breite zusammen verbindet. Das letzte Metallprisma eines jeden Endes hat nur die halbe Länge, und ist an einer mit Seide umsponnenen Fortsetzung von Kupfer festgelöthet, dazu bestimmt, in Schaalen mit Quecksilber getaucht zu werden, vermittelst dessen das Thermoskop mit einem äufserst empfindlichen electromagnetischen Multiplicator mit doppelter Nadel in Verbindung gesetzt wird. Mittelst zweier Achsen ist der Ring in einem Stativ befestigt, wodurch das Instrument nach Belieben gestellt und gewendet werden kann. Keine der Juncturen-Reihen ist, wie im vorigen Jahresb. beschrieben wurde, in Harz eingeschmolzen. Wenn Versuche über strahlende Wärme angestellt werden sollen, wird die eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 198.

Reihe der Juncturen mit Lampenrufs beraucht. — Die mit diesem Instrument bis jetzt angestellten thermoskopischen Versuche sind zwar noch nicht sehr ausgedehnt, aber doch von grofsem Interesse. Man hat damit Untersuchungen angestellt, z. B. über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Glas, Gyps, Glimmer, Salpetersäure, Oel, Alkohol und Wasser. Die nicht leuchtende strahlende Wärme geht durch diese alle mehr oder weniger leicht hindurch, nicht aber durch eine Schicht von Wasser oder Eis, wie dünn sie auch sein mag, so dafs selbst der wärmende Theil in den Strahlen eines glühenden Körpers, die also auch leuchtend sind, durch Wasser nicht hindurchgehen. Als ein Beweis übrigens, wie empfindlich das Instrument sei, ist anzuführen, dafs Insekten, von denen man annahm, dafs sie nicht wärmer seien, als das Medium, worin sie leben, eine Wärme-Entwickelung zu erkennen gaben, wenn sie auf eine passende Weise in die eine Junctur-Reihe eingeschlossen wurden. Man untersuchte ferner das Vermögen verschiedener Körper, Wärmestrahlen zu reflectiren, und fand, dafs Quecksilber darin andere Metalle übertreffe; darauf folgte Kupfer, und dann die übrigen Metalle in der von Leslie angegebenen Ordnung. Politur vermehrt weniger, als man vermuthen sollte, das Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen. In Betreff anderer, nicht metallischer Körper, so konnte ihr Vermögen, Wärmestrahlen zurückzuwerfen, nicht zuverlässig mittelst des Thermoskops nachgewiesen werden. Aus ihren Versuchen ziehen übrigens Melloni und Nobili das Resultat, dafs ein Körper um so mehr Wärmestrahlen absorbirt, je weniger er wärmeleitend ist.

Daniell's Register-Pyrometer.

Daniell *) hat seine Bemühungen, einen zuverlässigen Pyrometer zu erfinden, fortgesetzt. Im Jahresb. 1823 p. 26. führte ich seine ersten Versuche der Art an. Das gegenwärtig von ihm angewandte Instrument, das sogenannte *Register-Pyrometer*, besteht aus einem Thon-Cylinder von 8 Zoll Länge und 0,7 Z. Durchmesser; in denselben ist ein Loch von 7,5 Z. Tiefe und 0,3 Z. Durchmesser eingebohrt. In dieses Loch wird ein 6,5 Z langer metallener Cylinder, von Eisen oder Platin, eingeführt, und in den übrigen Theil der Oeffnung bis zum Metall ein 1,5 Zoll langer Cylinder von Porzellan eingesetzt. Die Temperatur wird angezeigt durch den Unterschied in der Verlängerung des Metalles und des Cylinders, wodurch das Porzellanstück hervorgeschoben wird, und diese Bewegung auf einen Zeiger wirkt, welcher dieselbe vergröſsert und miſst. Mit Anwendung von Dulong's und Petit's Versuchen über die Ausdehnung der Metalle und der davon abgeleiteten Berechnungen, kann das vom Zeiger angegebene Resultat in Thermometergrade verwandelt werden. In Betreff des Näheren verweise ich auf die Abhandlung. Den Schmelzpunkt verschiedener Metalle bestimmte er auf die Weise, daſs er das Register-Pyrometer zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge in das geschmolzene Metall einsenkte, in welchem sich stets noch ungeschmolzene Stücke befanden, um die Temperatur der Masse gerade auf dem Schmelzpunkte zu erhalten, während das Pyrometer bis nach beendigter Ausdehnung eingesenkt blieb, wozu 10 bis 15 Minuten erforderlich waren. Es wurden folgende Resultate erhalten:

*) Phil. Mag. and Ann. X. 191. 268. 297. 350.

		A.	B.
Kupfer *)	P.	1132° C.	1091°
Gold	P.	1144°	1097°
	E.	1163°	
Silber	P.	1061°	1023°
	E.	1077°	
Eisen	P.	1587°	1530°
Zink	E.	412°	
[illegible]k entzündete sich bei		505°	

Die höchste von Platin angegebene Temperatur 1804°.

Eisen gibt die Temperatur etwas höher an als [Plat]in, weil nach Dulong und Petit der Coëffi[cien]t für die Ausdehnung des Eisens in einem grö[ßer]en Verhältniſs als der des Platins steigt. Eben [so] nimmt das Volumen des Platins in einem gröſse[ren] Verhältniſs zu, als der Wärmezunahme ent[spri]cht, was von 0° bis 300° 11°,6 ausmacht. Die [unt]er *A* stehenden Zahlen geben den von der Aus[dehn]ung des Platins abgeleiteten Temperaturgrad [an,] die unter *B* stehenden zeigen die zu den An[gab]en des Luftthermometers berechneten an.

Im Uebrigen enthält Daniell's Arbeit eine [Me]nge Untersuchungen über die Ausdehnung der [Met]alle durch Wärme, in Betreff derer ich auf die [Abh]andlung verweisen muſs.

Ein von Ure **) beschriebenes Instrument, [we]lches er Thermostat nennt, besteht aus Stäben [zwe]ier zusammengefügter Metalle, die sich ungleich [aus]dehnen. Das eine Metall ist Zink, mit 4 bis [? P]rocent Kupfer und 1 Proc. Zinn zusammenge[sch]molzen, und zu einem Stab von 2 Fuſs Länge,

Ure's Thermostat.

*) P. bedeutet, daſs der Metallcylinder von Platin, und E. daſs [e]r von Eisen war.

**) Phil. Mag. and Ann. X. 295.

1 Zoll Breite und ¼ Zoll Dicke ausgegossen; das andere ist Stahl, von derselben Länge und Breite, und ⅓ Zoll Dicke. Diese werden gut zusammengenietet. Wird ein solcher Stab erwärmt, so krümmt er sich nach der Zinkseite zu; verbindet man nun zwei solcher Stäbe, indem man sie mit der Zinkseite zusammenlegt und an den Enden mit Eisendrath befestigt, so trennen sie sich beim Erwärmen, wie zwei mit den Enden zusammengelegte Bogen. Je mehrere man zusammenlegt, um so größer wird die Wirkung. In Betreff der technischen Anwendung, die nicht ohne Interesse ist, verweise ich auf den technologischen Jahresbericht.

Neumann's Pyrometer.

Neumann *), in Wien, schlägt als Pyrometer eine Platin-Lamelle vor, die von bedeutender Länge spiralförmig zusammengewunden werde, und deren eines Ende befestigt, das andere frei ist und einen Zeiger in Bewegung setzt. Aus einer 240 Zoll langen Lamelle kann man eine solche Rolle von 3 Zoll Durchmesser und 50 Windungen erhalten. Die Grade können sehr groſs werden. Der Vorschlag ist noch nicht in Ausführung gebracht, und dürfte in Ansehung der Bewegung des Zeigers noch viel zu wünschen übrig lassen.

Electricität. A. Frictions-El.

Accumulation der Electr.

Snow Harris **) hat Untersuchungen über die Anhäufung der Electricität angestellt. Folgendes ist das summarische Resultat davon.

1. Die Accumulation der Electricität kann als gleichförmig zunehmend angenommen werden. Eine belegte Fläche nimmt in gleichen Zeiträumen gleiche Quantitäten von Electricität auf, bis sie gesättigt

---

*) Zeitschrift für Physik und Mathem. von Baumgartner und Ettinghausen. X. 290.

**) Eding. Phil. Journ. IV. 369.

ist, unter Voraussetzung im Uebrigen gleicher Umstände. Die Electricitäts-Menge, welche von der äufseren Belegung weggeht, ist gleich der, welche von der inneren aufgenommen wird.

2. Die Quantität der Electricität kann durch die Anzahl der Umdrehungen der Scheibe gemessen werden, wenn man diese in einem gleichförmig und unverändert electrischen Zustand annimmt. Sie kann auch gemessen werden durch die Anzahl der Ausladungen aus einem besonderen, weniger belegten Glas, dessen innere Belegung von der äufseren isolirten Belegung des gröfseren Glases electrisirt (geladen) wird.

Die Menge von angehäufter Electricität in einem geladenen Glas verhält sich wie die belegte Fläche, multiplicirt mit dem Abstand, auf welchen der Funke bei der Entladung überspringt. — Ist die belegte Oberfläche constant, so verhält sich die Quantität wie der Abstand; ist diese dagegen constant, so verhält sich die Quantität wie die Oberfläche.

3. Der Abstand, auf welchen die Entladung geschieht, steht in directem Verhältnifs zur Quantität von Electricität, und in umgekehrtem Verhältnifs zur Oberfläche, das heifst wie die Quantität dividirt mit der Oberfläche. Wird die Quantität und die Oberfläche in demselben Verhältnifs vermehrt oder vermindert, so bleibt der Abstand derselbe; wird aber die Quantität der Electricität vermehrt und die belegte Oberfläche vermindert, so wird der Abstand wie das Quadrat der Quantität.

4. Die Stärke der electrischen Anziehung variirt, in umgekehrtem Verhältnifs vom Quadrat des Abstandes, zwischen den entgegengesetzten Leitern, wenn die Oberfläche eben und parallel ist, oder zwischen zwei Puncten, die zwischen die respecti-

von Halbkugeln fallen, auf einen Abstand gleich $\frac{1}{3}$ vom Radius, wenn die entgegengesetzten Flächen sphärisch sind.

5. Die Wirkung der freien Electricität verhält sich wie das Quadrat der Menge der Electricität, und steht in einem umgekehrten Verhältnifs zum Quadrat der Oberfläche, worauf sie sich befindet.

Wenn die Electricität und die Oberfläche zugleich in demselben Verhältnifs ab- oder zunehmen, so bleibt die Anziehungs-Kraft unverändert. Wird die Electricität vermehrt und die Oberfläche vermindert, so verhält sich die Anziehungs-Kraft der freien Electricität wie der 4te Werth der Quantität.

6. Die Wirkung eines electrischen Schlages auf einen Metalldrath hängt allein von der Quantität der Electricität, und durchaus nicht von ihrer Intensität ab. Sie vermindert sich mit der Ansammlung der Electricität auf einer getheilten Oberfläche, und verhält sich wie das Quadrat der Electricitäts-Quantität, oder auch wie das Quadrat vom Abstand, den die Entladung durchlaufen kann.

Vertheilungs-Zustand der Electricität.

Pfaff *) hat einen Irrthum in Biot's Physik berichtigt, der aus diesem Werk in mehrere französische und deutsche Lehrbücher der Physik übergegangen ist, betreffend nämlich den electrischen Zustand in einem isolirten Leiter, der durch die Nähe eines electrischen Körpers ebenfalls electrisch wird. Biot führt an, dafs sich die Electricität des Leiters so vertheile, dafs er polarisch werde und freie —E an dem einen Ende, und freie +E an dem anderen Ende habe, mit einer indifferenten Stelle in der Mitte, und beschreibt mehrere Ver-

*) Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. 1831. I. 398.

, deren Resultat sich auf eine solche Vertheigründet. Pfaff hat dagegen gezeigt, dafs diese che unrichtig angegeben sind, und dafs die Electricität des Leiters über seine ganze Ober- dieselbe ist. (Vergl. mein Lehrb. der Che- Th. I. p. 76., letzte Ausgabe.)

Porzellan, ein Material zu Electrisirmaschinen.

Döbereiner *) hat beobachtet, dafs die zu schem Behuf bestimmten Röhren von echtem llan, die in der Porzellanfabrik zu Althaldens- gemacht werden, durch Reiben viel stärker isch werden, als Glasröhren, und macht darauf rksam, dafs Porzellan vielleicht ein dauerhaf- Material als Glas für Electrisirmaschinen ab- könne. Diese Angabe verdient in der That Aufmerksamkeit; denn alles glasirte echte Por- besitzt diese Eigenschaft. Sogenanntes Bis- wird nicht durch Reiben electrisch.

Chemische Wirkungen der Meteorelectricität.

Barry **) hat den Einflufs der Meteor-Electri- auf Flüssigkeiten untersucht. Er liefs einen so- nten Drachen aufsteigen, der einen doppelt ldeten Kupferdrath bis zu einer Länge von Ellen mit sich führte. Dieser Drath war an Platindrath befestigt, der in eine Zersetzungs- geleitet war, welche eine mit Veilchensyrup bte Lösung von schwefelsaurem Natron ent- jenem Drath stand ein anderer Platindrath ge- ber, der in Verbindung mit der Erde stand. Es ickelte sich Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, der Veilchensyrup verrieth an dem einen Ende , und an dem anderen alkalische Reaction.

*) Neues Jahrb. der Chemie u. Phys. I. 381.

**) Phil. Mag. and Annal. IX. 357.

B. Contacts-electricität. Richtigkeit ihrer Existenz.

Ohm *) hat den electrischen Zustand in der sogenannten geschlossenen hydroelectrischen Kette untersucht. Seine Versuche sind einfach, und führen, wie mir scheint, überzeugend zu dem von ihm aufgestellten Schluſs: „daſs die electrische Tension der beiden Metalle unter dem geschlossenen Zustand ganz dieselbe ist, wie in dem ungeschlossenen," welchen Grad von Vollkommenheit in der Berührung mit der Flüssigkeit, und welche Umstände zur Neutralisation des electrischen Zustandes, durch vollkommene Berührung der Metalle auf dem gröſsern Theil ihrer Oberfläche, man auch als vorhanden annehmen mag. Dieser, mit der Theorie der Berührungs-Electricität in vollkommenem Einklang stehende Schluſs, führte ihn ferner zu einer Prüfung der Gründe, welche zuletzt von A. de la Rive dagegen angeführt worden sind. Hierbei zeigt er zuerst, daſs Berührungs-Electricität entstehe zwischen einem Metall und zweien oder mehreren Flüssigkeiten, (glaubt aber zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daſs durch Berührung von bloſs Flüssigkeiten keine electrische Vertheilung entstehe), und beweist darauf die Richtigkeit des gegen de la Rive allgemein gemachten Einwurfes, daſs dieser durch seine Versuche dadurch zu einem falschen Resultat geleitet worden sei, daſs er die Berührungs-Electricität zwischen Flüssigkeiten und Metallen ganz bei Seite gelassen habe, indem diese doch in vielen Fällen stärker ist, als die zwischen zweien Metallen erregte. (Vergl. Jahresb. 1830. p. 25.) Hierbei entwickelt er noch weiter seine mathematische Behandlung der allgemeinen Gesetze für die hydroelectrische Kette **).

In

*) Neues Jahrb. d. Ch. u. Phys. 1831. III. 1. u. 159.

**) A. a. O. p. 385.

In einer Abhandlung, betitelt: „Allgemeine Betrachtungen über die Veränderungen, welche in dem electrischen Zustand der Körper durch Wärme, Berührung, Reibung und verschiedene chemische Wirkungen, und über die Modificationen, welche zuweilen dadurch in der relativen Lage ihrer Bestandtheile hervorgebracht werden," hat auch Becquerel *) A. de la Rive's Ideen gegen die Existenz der Berührungs-Electricität in Betracht gezogen, und dieselben, von einer anderen Seite als Ohm, widerlegt. Im vorhergehenden Jahresb., p. 16., führte ich einen Versuch von de la Rive an, welcher die letzte Verschanzung der Oxydationstheorie der Electricität zu sein schien, und welchen Becquerel auf eine Weise abgeändert hat, die mir unwidersprechlich zu beweisen scheint, dafs bei diesem Versuche Electricitäts-Vertheilung ohne alle Mitwirkung von Oxydation des Zinks statt findet. Ich verweise im Uebrigen auf Becquerel's Abhandlung, die eigentlich eine Darlegung seiner individuellen Vorstellungsweise von dem inneren Verlaufe dieser Erscheinungen ist, und die er darin aufserdem auch auf die electrischen Beziehungen der Atome, auf Phosphorescirung u. s. w. ausgedehnt hat.

Abnahme und Wiederherstellung der Kraft in der hydroelectr. Kette.

Eine sehr interessante Untersuchung über die Erscheinungen, welche die Abnahme der Kraft in einer geschlossenen hydroelectrischen Kette begleiten, so wie derjenigen Erscheinungen, unter welchen die Kraft bei einer, eine Zeit lang geöffneten Kette wiederkommen, ist von Fechner **) angestellt worden. Als eine kurze Zusammenfassung der

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 265 u. 337., XLVII. 113.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 249.

Umstände, welche zur möglichsten Verlangsamung der Kraft-Abnahme in einem hydroelectrischen Paar beitragen, möge Folgendes angeführt werden: die Oberfläche des Paares mufs grofs sein, der Schliefsungsdrath lang, der Abstand der beiden Metalle in der Flüssigkeit grofs; als Metalle sind besser Zink und Zinn, als Zink und Kupfer zu nehmen, oder besser Zink und Kupfer, als Zinn und Kupfer; die Flüssigkeit mufs ein stark saures Wasser sein oder besser eine Auflösung von Kupfervitriol. Lassen sich diese Umstände nicht alle vereinen, so thut man doch wohl, einen derselben in hohem Grad anzuwenden.

Eine hydroelectrische Kette, deren Kraft abgenommen hat, erlangt, wenn man sie geöffnet läfst, einen mehr oder weniger grofsen Theil derselben wieder. Je länger man die Kette geöffnet läfst, um so mehr gewinnt sie, und diefs nimmt noch mehr zu, wenn die von der Flüssigkeit berührte Seite der negativen Platte mit der Luft in Berührung gelassen wird. Die Kette kann auf diese Weise ihren ersten Grad von Wirksamkeit wieder erlangen, allein er hält nun nicht mehr so lange an, sondern nimmt viel schneller ab, als bei der ersten Schliefsung der Kette.

Die Ursache der abnehmenden Wirkung liegt, was man auf den ersten Blick gar nicht vermuthen sollte, in den Metallen. Es ist keine Frage, dafs der Zustand der Flüssigkeit, die Umsetzung ihrer Bestandtheile, ihr Eintrocknen, die Bedeckung des positiven Metalles mit einer Oxydhaut u. s. w., mehr oder weniger kräftig zur Abnahme der Wirksamkeit beitragen; allein der Hauptmoment ist in einer eigenen electrischen Stellung, in welche die Metalle kommen, und welche insbesondere das electronega-

Metall betrifft, begründet. Eigentlich läfst
h noch nicht recht deutlich erklären, worin
eigene Stellung besteht; allein in der allmäh-
Abnahme derselben, wenn die Kette nicht ge-
en ist, liegt die Ursache des Wiederkommens
raft. Die zwei hauptsächlichsten Folgen der
erten Stellung in den Metallen sind: 1) die
e der electromotorischen Kraft, die nicht all-
g geschieht, sondern unter bestimmten Sprün-
zwischen denen sie gleich bleibt, und 2) ein
ender Widerstand gegen den Uebergang der
icität von den Metallen zur Flüssigkeit, am
arsten auf der Berührung zwischen der Flüs-
und dem negativen Metalle. Dieser Wider-
vermehrt sich in gleichförmigem Verhältnifs.
Angeführte ist das Hauptresultat zahlreicher
he, die, nebst den daraus gezogenen Folge-
, in einer besonders publicirten Arbeit *) be-
en sind.

Galvanometrische Versuche.

igeon **) hat einige Versuche angestellt zur
ung der Ungleichheiten in der electrischen
die durch gewisse Modificationen in einem
electrischen Paar entstehen. Das hierbei ge-
te Mefs-Instrument war ein electromagneti-
Multiplicator mit doppelten Nadeln, die auf
Silberdrath befestigt safsen, der durch die
seiner Drehung das Maafs ausmachte. Es
ausgemittelt: 1) In Beziehung auf die
fläche des Paares, dafs bei einer rau-
e Kraft gröfser ist, als bei einer polirten.
Unterschied ist nicht grofs, aber unzweifelhaft.

———

*) ...fsbestimmungen über die galvanischen Ketten, von
Fechner. Leipzig 1831. 260 S. in 4.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 80.

2) In Beziehung auf die Neigung der Metallflächen gegen einander, dafs die electrische Kraft abnimmt mit der Gröfse der Neigung. 3) In Beziehung auf die Gröfse der Oberfläche, dafs mit dieser die Kraft zunimmt, gleichwie dafs das, was Marianini über die bedeutende Kraft-Zunahme angibt, die entsteht, wenn das electronegative Metall relativ zum positiven vermehrt wird (Jahresb. 1828 p. 36.), seine vollkommene Richtigkeit hat, wenn die beiden Metalle in eine Flüssigkeit in einigem Abstand von einander eingesenkt, nicht aber wenn sie einander genähert wurden, wie es in einer aufgebauten electrischen Säule der Fall ist, wo nur ein kleiner Zwischenraum zwischen ihnen statt findet. Es zeigte sich bei Bigeon's Versuchen, dafs da das beste Verhältnifs das sei, wenn die Oberfläche beider gleich oder fast gleich grofs ist. 4) In Beziehung auf den Abstand zwischen beiden Metallen, dafs die Kraft mit dem Abstand abnimmt; und 5) in Beziehung auf die Tauglichkeit der Flüssigkeit fand er, dafs das vortheilhafteste Gemische aus 80 Th. Wasser mit 1 Th. Salpetersäure (ohne Angabe des spec. Gew.) und 1 Th. Schwefelsäure war. Sonderbarerweise wird von diesem Gemische Zink weit weniger aufgelöst, als von einem Gemische aus 80 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure ohne Salpetersäure.

Magnetismus. Beweise gegen u. für Ampère's Theorie vom gewöhnl. Magnet.

Bekanntlich erklärt Ampère die gewöhnliche magnetische Polarität für eine Folge von electrischen Strömen, die rechtwinklig auf die Axe des Magneten seien. Die einzige Schwierigkeit in dieser Theorie besteht darin, dafs man keinen Grund des unaufhörlichen Fortfahrens dieser Ströme einsieht. Man hat Einwürfe gegen diese Theorie gemacht, und hat Beweise zu ihren Gunsten angeführt,

daſs man gegenwärtig sagen könnte, sie sei
legt, oder sie sei hinreichend bewiesen.
Zu den Einwürfen gehört eine Darstellung von
sted *). Derselbe hat sich bemüht, einen
ch aufzufinden, der mit Ampère's Theorie
in Uebereinstimmung zu bringen wäre, und
solchen glaubt er in folgendem gefunden zu
: Man nimmt eine 4 Zoll lange, in der Mitte
ängte Magnetnadel, und biegt das eine Ende,
1 Zoll weit von der Spitze, aufwärts, und das
Ende in derselben Länge abwärts, so daſs
mit dem Mittelstück rechte Winkel bilden.
n spannt man einen Metalldrath nahe an dem
rts oder dem abwärts gebogenen Stück, und
el mit diesem, auf, und leitet einen electri-
Strom durch den Drath. Dieser dürfte nun,
Oersted glaubt, nach Ampère's Ansicht,
sichtbare Wirkung auf die Nadel ausüben,
die electrischen Ströme der verticalen Theile
winklig sind mit dem Strom im Drath, woraus
müſste, daſs dieser sie theils parallel zu wen-
theils anzuziehen oder abzustoſsen bestrebte,
chdem die Ströme in entgegengesetzter oder
er Richtung gehen. Dagegen aber wendet sich
agnetnadel in der That gerade so, als wenn
Enden nicht umgebogen wären. Mir will es
en scheinen, als sei diese Darstellung kein
s gegen Ampère's Ansicht; denn stellt man
die Nadel aus drei mechanisch zusammen ver-
nen Nadeln zusammengesetzt vor, so muſs der
ische Strom auf alle drei wirken, und die
einer Wirkung hängt von der Stellung einer

*) Trommsdorff's N. Journal der Pharmacie XXIII.
66.

jeden Nadel relativ zum electrischen Strom ab. Wenn sich dann der Wirkung, welche auf die verticalen Nadeln ausgeübt wird, nicht die Wirkung auf die horizontale entgegensetzt, so muſs diese statt finden, und dies geschieht in der That. Wird das horizontale Stück aus Messing gemacht, so bleibt die Nadel unbeweglich. Wenn in dem angeführten Beispiel gegen Ampère's Ansicht ein Einwurf enthalten ist, so beträfe dieſs nur die Kraft, womit die durch den electrischen Strom bestimmte Stellung der horizontalen Nadel beibehalten wird; denn ist sie eben so stark, wie wenn die verticalen Theile der Nadel horizontal gelegt werden, so würde dieſs gegen die Ampère'sche Theorie streitig sein, aber auch nicht mit Oersted's eigener Theorie von der Natur des electrischen Stroms übereinstimmen.

Versuche von Faraday, zu Gunsten von Ampère's Ansicht.

Versuche dagegen, welche Ampère's Ansicht zu unterstützen scheinen, sind von Faraday *) angestellt worden. Ihre vollständige Beschreibung habe ich zwar noch nicht zu Gesicht bekommen; indessen glaube ich doch das, was darüber bekannt geworden ist, hier nicht vorbeigehen zu dürfen. Faraday fand, daſs in einem Metalldrath, dessen Enden mit denen eines electromagnetischen Multiplicators verbunden sind, und die man einem in derselben Ebene geführten Drathe, durch den eine electrische Säule entladen wird, nähert, ein zunehmender electrischer Strom entsteht, der sich an der Magnetnadel des Multiplicators zu erkennen gibt, und in entgegengesetzter Richtung mit dem Strom in dem ausladenden Drath läuft. Der Strom in dem mit dem Multiplicator verbundenen Drath hört

*) Le Lycée, 29. Dec. 1831; und aus brieflichen Mittheilungen von Prof. Rudberg aus Paris.

nähernder Bewegung auf, und ist bei völliger
ganz verschwunden, kommt aber in umge-
ter Ordnung beim Entfernen des Drathes wie-
vermindert sich in dem Grade, als der Abstand
öfsert wird, und hört endlich ganz auf. Diese
heinung kann mit einem Magnet nachgemacht
len, der statt des entladenden Drathes genom-
wird. Stellen wir uns vor, es werde ein
Seide umsponnener Metalldrath in eine Spirale
nden, wie die, welche durch einen hindurch-
teten electrischen Strom in wirkliche Magnete
andelt werden, und man verbinde seine beiden
n mit den beiden lang ausgezogenen Drath-
n eines sehr empfindlichen electromagnetischen
plicators; führt man nun in das Innere dieser
le den Pol eines Magnets, so zeigt die Multi-
tor-Nadel eine Abweichung, die um so gröfser
je rascher die Bewegung geschieht, und diese
ichung steigt zunehmend, bis der Culminations-
des Magnets mit dem der Spirale zusammen-
worauf die Abweichung, beim weiteren Fort-
n des Magnets in derselben Richtung, wieder
mt. Für entgegengesetzte, in die Spirale ein-
rte Pole ist auch die Abweichung im Multipli-
r entgegengesetzt. Es ist leicht zu beweisen,
die Bewegung der Multiplicator-Nadel nicht
eine directe Folge der Nähe des Magnets ist;
in derselben Entfernung aufserhalb der Nadel
t dieser auf die Nadel keine Wirkung hervor.
hat also die Polarität des Magnets in der
le, nicht allein Polarität, sondern electrische
me hervorgebracht, gerade so, wie der electri-
e Strom in einem Metalldrath, der eine electri-
e Säule entladet. Es ist also vorauszusetzen,
s auch im Magnet electrische Ströme vorhanden

sind, wie nach Ampère's Theorie angenommen wird, wiewohl, so viel ich einsehen kann, aus dieser Theorie nicht folgt, daſs bei diesen Versuchen der Strom nur während des Näherns oder Entfernens der auf einander wirkenden Körper zu oder von einander statt findet, und daſs er aufhören muſs, während beide ihre Stellung unverrückt behalten. Aus diesem neu entdeckten Verhalten scheint zu erhellen, daſs der Zustand, der zu dem Gleichgewicht der electrischen Kräfte in einem Körper erforderlich ist, verschieden ist auf verschiedenem Abstand von dem Magnet-Pol. Das Phänomen besteht in der baldigen Wiederherstellung des Gleichgewichts bei der Veränderung des Abstandes. — Die hier erwähnten secundären electrischen Ströme sind schwach, sie können aber durch Salzlösungen hindurchgehen.

Faraday soll ferner eine Vorrichtung erfunden haben, um vermittelst einer, unter dem Einfluſs eines Magneten rotirenden Metallscheibe fortdauernde electrische Phänomene von solcher Bedeutung hervorzubringen, daſs diese rotirende Scheibe als eine neue Art von Electrisirmaschine angesehen werden kann, und es scheint, als wäre in der neuen Entdeckung die Erklärung des Rotations-Magnetismus, oder der Wirkung des Magneten auf rotirende Körper, enthalten. Endlich, so hat Faraday im Verfolge dieser Versuche wirkliche electrische Funken mit dem Magnet hervorgebracht.

Mehrere Naturforscher haben sich bereits von der Richtigkeit der Hauptpunkte dieser Angaben überzeugt. Nobili und Antinori *) haben eine

---

*) Sopra la forza el elettromotrice del magnetismo, dei Sign. Nobili ed Antinori. Antologia, Nov. 1831.

leichte und einfache Art angegeben, um vermittelst des Magneten electrische Funken zu erhalten. Man umwindet ein vierseitiges Stück weiches Eisen, welches an einem Hufeisenmagnet als Anker dienen kann, mit vielen Windungen von einem mit Seide umsponnenen Kupferdrath, so aber, daſs dieser Ring von Windungen beim Anlegen dieses Ankers an die Pole des Magneten die Berührung nicht verhindert, sondern sich zwischen den beiden Schenkeln des Magnets befindet. Die Enden des spiralförmig umwundenen Drathes werden so gebogen, daſs ein jedes auf einen Magnetpol zu liegen kommt, und damit in vollkommener Berührung ist. So lange der Anker anliegt, findet kein electrischer Strom statt; wird aber der Anker, und damit die Spirale, vom Magnet entfernt, so entsteht ein solcher in der Spirale, und da die beiden Enden des Draths nicht direct einander berühren, so sucht er sich den möglichst nächsten Weg, nämlich durch den Magneten, in der Art, daſs, indem die beiden Enden nicht in demselben Moment von den Magnetpolen entfernt werden können, ein kleiner electrischer Funken zwischen dem Magnetpol und demjenigen Drathende überspringt, dessen Berührung mit dem Pol zuerst unterbrochen wurde. Nobili und Antinori versuchten ferner, durch eine passende Vorrichtung hierbei einen präparirten Frosch zu einem Theil der Leitung für den electrischen Strom zu machen, und fanden, daſs beim jedesmaligen Abnehmen oder Ansetzen des Ankers der Frosch heftige Zuckungen bekam. — Sie fanden ferner, daſs der zuvor erwähnte Versuch, durch Einführung eines Magnetpols in eine mit dem Multiplicator verbundene Spirale einen electrischen Strom zu erregen, auf die Weise abgändert werden kann, daſs die Spirale

mit dem magnetischen Meridian parallel und mit derselben Neigung, welche die Magnetnadel hat, befestigt wird, worauf ein hineingeführtes, nicht im Mindesten selbst polarisches Stück weiches Eisen einen electrischen Strom in der Spirale erregt, in Folge der Polarität, welche das Eisen von der magnetischen Achse der Erde erlangt, so daſs die Nadel im Multiplicator in Bewegung geräth, gerade wie wenn der Versuch mit einem selbstpolarischen Magnet geschähe. Sie haben ferner gezeigt, daſs wenn man mit dem einen Drathende des electromagnetischen Multiplicators den Mittelpunkt einer rotirenden Kupferscheibe berühren läſst, und das andere Ende an die Peripherie hält, eine merkbare Abweichung in der Multiplicatornadel entsteht, die aber in diesem Falle allein nur der Erwärmung zuzuschreiben ist, welche in dem gegen die Peripherie der Scheibe schleifenden Ende erregt wird. Führt man nun, wie zur Erregung des Rotationsmagnetismus, einen Hufeisenmagnet gegen die Scheibe, so zeigt sich sogleich eine andere Bewegung in der Multiplicatornadel, die theils stärker ist und theils umgekehrt, wenn die Magnetpole in entgegengesetzter Richtung gewandt sind, und die deutlich mit der Näherung oder Entfernung des Magnets von der Scheibe zusammenhängt. Allein dieſs würde auch ohne Rotation statt finden, vielleicht aber weniger merkbar. — Die weitere Erforschung dieser Materie möchte wohl noch für mehrere Jahre den Gegenstand interessanter Untersuchungen abgeben, und verspricht, unsere Begriffe über das Verhältniſs der electrischen Kraft zur magnetischen aufzuklären.

Roget *) hat mehrere geometrische Eigen-

*) Journal of the royal Institution. I. 311.

schaften beschrieben, welche die krumme Linie darbietet, wodurch man in der Physik die Zunahme der magnetischen Kraft vom Culminationspunkt zum Pole versinnlicht, und hat ein Instrument erfunden, um mit Genauigkeit diese Linie zu ziehen. Für das Nähere verweise ich auf die Abhandlung.

Die magnetische Polarität nur durch solche Körper unterbrechbar, die Polarität annehmen können.

Scoresby *) hat mehrere Versuche angestellt, um auszumitteln, ob alle Körper für die magnetische Polarität gleich durchdringlich sind. Das Resultat war, daſs alle Körper, ausgenommen diejenigen, welche selbst Polarität annehmen können, für die magnetische Kraft gleich durchdringlich sind, und daſs ihre Zwischenlegung zwischen einen Magnet und eine von diesem afficirte Magnetnadel nicht im Geringsten die Stellung der letzteren verändert. Durch diesen Umstand wurde Scoresby veranlaſst zu versuchen, ob es nicht möglich sei, vermittelst der Gröſse der Abweichungen einer Magnetnadel in der Nähe eines gegebenen Magnetpols, mit einiger Sicherheit den Abstand von diesem Pol zu messen, was in vielen Fällen von practischem Nutzen wäre, wenn nämlich eine Zwischenlage zwischen beiden nicht auf andere Weise gemessen werden könnte. Die hierüber angestellten Versuche zeigten, daſs dieſs mit hinreichender Sicherheit möglich ist bis auf einen Abstand von 40 Fuſs, und daſs man noch auf 82 Fuſs eine Approximation erhält. Im Uebrigen fand er, daſs zur Verstärkung der Kraft des Magneten, die Vermehrung seiner Dicke wenig oder nichts beitrug, daſs aber bei Magneten von derselben Form die directive Kraft sich nahe verhält wie ihre Länge. Auch stellte er mehrere Versuche über den vereinten Einfluſs mehre-

*) Phil. Mag. and. Ann. X. 295.

rer Magnete an; sie fielen dahin aus, daſs die Verbindung entgegengesetzter Pole die directive Kraft stets vermehrte, die Zusammenlegung gleichnahmiger Pole sie dagegen verminderte.

Aehnliche Untersuchungen sind von Snow-Harris *) unternommen worden, aber mit Resultaten, die einigermaaſsen den vorhergehenden widersprechen. Er fand, daſs die Wirkung eines rotirenden Magnets auf eine bewegliche Kupferscheibe vollkommen aufgehoben wurde durch eine dazwischen geschobene Eisenscheibe von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke; war aber die bewegliche Scheibe ebenfalls von Eisen, so wurde der Einfluſs nicht aufgehoben, wenn nicht die Masse der dazwischen gelegten Eisenscheibe sehr bedeutend war. Dies veranlaſste zu versuchen, ob nicht auch bedeutendere Massen von anderen Metallen einen hemmenden Einfluſs ausüben könnten, der bei einer geringeren Masse nicht merkbar wäre. Er nahm hiezu einen rotirenden Magnet, unter den eine Scheibe von verzinntem Eisenblech auf eine sehr bewegliche Art aufgehängt war. Es ergab sich, daſs dicke, z. B. 4 Zoll dicke, Scheiben von Silber, Kupfer oder Zink, zwischen den Magnet und die Eisenblechscheibe gelegt, den Einfluſs des ersteren auf die letztere vollkommen aufhoben; ein Resultat, welches in geradem Gegensatz mit dem von Scoresby erhaltenen steht, der jedoch eine weit gröſsere magnetische Intensität anwandte. Snow ist der Meinung, daſs das Vermögen, den magnetischen Einfluſs aufzuheben, mehr oder weniger allen Körpern zukomme; daſs man aber, um es bemerklich zu machen, sie in um so gröſserer Masse anwenden muſs, je weniger sie selbst polarisirt zu werden

---

*) Phil. Mag. and Ann. X. 297.

Neigung haben; so findet er, daſs Blei eine um so viel geringere Neigung habe, polarisirt zu werden, daſs man davon eine 30 mal dickere Masse als von Kupfer anwenden müsse, um dieselbe aufhebende Kraft zu bewirken.

Snow hat auſserdem einige theoretische Ideen über den magnetischen Zustand selbst und über die Natur der magnetischen Polarität mitgetheilt, die ich hier unberührt lasse.

Verstärkte electromagn. Polar. in einem Hufeisenmagnet aus weichem Eisen.

Im vorhergehenden Jahresb., p. 29., erwähnte ich einer, bei weichem Eisen hervorgebrachten, magnetischen Polarität, deren Anziehungskraft Alles übertrifft, was man früher von künstlichen Magneten wuſste. Dieses merkwürdige Verhalten ist der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, unter denen ich nur die von Joseph Henry und Ten Eyck *) anführen will. Einen 3 Zoll dicken und 30 Zoll langen vierseitigen Stab von schwedischem Eisen lieſsen sie zu einem 11¾ Zoll hohen Hufeisenmagnet biegen, dessen Enden 3½ Zoll weit von einander entfernt waren. Die Kanten waren vor der Biegung zu einem achtseitigen Prisma von 10¾ Zoll Perimeter abgeplattet worden. Das Hufeisen wog 59½ Pfund. — Statt dasselbe mit einem einzigen Stück Metalldrath zu umwinden, wurden 26 übersponnene Dräthe von gewöhnlichem Kupferdrath, jeder von 31 Fuſs Länge, angewendet; mit jedem einzelnen wurde ein nicht völlig 1 Zoll groſses Stück des Eisens umwunden, indem von jedem Ende des Drathes 9 Zoll frei gelassen wurden, so daſs von jedem Drath nur 28 Fuſs um das Eisen gewunden waren. Die Umwindungen wurden nahe

*) Silliman's American Journal of Sciences and Arts. XIX. 408., XX. 201.

an dem einen Polende angefangen, und der Drath daselbst so aufgewunden, dafs sechs Windungen über einander zu liegen kamen; in der Mitte kamen nur 3 Windungen über einander. Auf diese Weise wurde nun das Hufeisen mit 26 einzelnen electromagnetischen Multiplicatoren umgeben, deren ganze Länge zusammen 728 Fufs Drath betrug. Alle zuführenden Enden der Spiralen wurden in ein einziges zusammengelöthet, und eben so alle die wegführenden, so dafs sich die Electricität durch alle Spirale auf einmal frei vertheilte, wenn die zusammengelötheten Enden mit einem hydroelectrischen Paar in Verbindung gesetzt wurden. Der Anker wurde aus einem $9\frac{1}{2}$ Zoll langen Stück desselben Stabes gemacht, vor der Berührung mit den Polen des Hufeisens wohl abgeschliffen, und in der Mitte mit einem Einschnitt versehen, um das Gewicht genau in der Mitte aufhängen zu können. Mit einem hydroelectrischen Paar aus Zink und Kupfer von $\frac{2}{5}$ Quadratfufs, trug dieser Magnet mehr als 500 Pfund; mit $1\frac{1}{5}$ Quadratfufs trug er 1600, und mit einem Paar von $4\frac{7}{9}$ Quadratfufs trug er 2000 Pfund, nachdem er im ersten Augenblick 2063 Pfund getragen hatte. Einige Minuten nach Oeffnung der Kette trug er noch 450 Pfund, und nach 3 Tagen waren zur Losreifsung des Ankers ungefähr noch 150 Pfund erforderlich. Bei Anwendung von zwei besonderen Paaren in der Art, dafs man eine umgekehrte Combination mit dem einen Paare machte, während zugleich die Gemeinschaft mit dem anderen umgewechselt wurde, wechselte die Polarität so rasch, dafs bei der Umwechselung ein Gewicht von 86 Pfund getragen wurde. — In der That kann man sich nicht des Erstaunens enthalten, wenn man die geringe Kraft betrachtet, welche bei dieser Vor-

richtung die unerhörte Anziehung der Magnetpole verursacht.

Thermomagnetismus.

Ueber das schon von Seebeck und v. Yelin untersuchte thermoelectrische Verhalten bei Stücken desselben Metalls, hat Sturgeon *) sehr aufklärende Untersuchungen angestellt. Er fand dabei mehrere bemerkenswerthe Verhältnisse. Erhitzt man z. B. ein gegossenes Rechteck von Wismuth, und versucht stückweise dessen magnetische Kraft, so findet man Stellen darauf, die öfters einen grofsen Theil einer Seite einnehmen, zuweilen aber auch ganz schmal sind, durch deren Erwärmung das Rechteck nicht im Mindesten magnetisch wird. Eine solche Stelle ist stets der Punkt, wo das Metall in die Form gegossen wurde. Erhitzt man es aber seitwärts von einem solchen neutralen Punkt, so wird es magnetisch, wirft aber die Nadel nach der rechten Seite von dem neutralen Punkt in entgegengesetzter Richtung von der, wenn es auf der linken erhitzt wird. Dabei geschieht es oft, dafs wenn auf einem solchen Stück die Hitze auf der nach Aufsen gewandten Seite angewendet wird, der electrische Strom in entgegengesetzter Richtung geht von der, welche er nimmt, wenn die innere Seite erhitzt wird. Diese Erscheinungen finden auch bei Zirkeln und Ellipsen aus demselben Metall statt, und sind keineswegs an die äufsere Form gebunden. Sie rühren von Ungleichheiten in der krystallinischen Textur des Metalles her, und ihre Vertheilung auf einem gegossenen Stück der Art hängt gänzlich vom Zufall ab, und ist beim Gusse in dieselbe Form und aus derselben Metallmasse niemals gleich. Bei Zink, Antimon und Wismuth treten sie leicht ein;

*) Phil. Mag. and Annal. X. 1 und 116.

werden sie aber mit etwas Zinn oder Blei vermischt, welche die Neigung zu Krystallisiren aufheben, so sind thermoelectrische Erscheinungen nur schwierig zu entdecken. Stäbe und dicke Scheiben von diesen Metallen, die auf einem Punkt erhitzt werden, zeigen sich magnetisch, und um so leichter, je größer ihre Masse ist, und vermittelst der Magnetnadel, die man über die verschiedenen Theile einer solchen Stange oder Scheibe führt, kann man den Gang des electrischen Stromes erfahren. Beim Erhitzen der Ecke einer Zinkbarre zeigte es sich, daſs derselbe diagonal von der Ecke ausging, sich aber nach beiden Seiten umwandte, so daſs er nicht über die Hälfte der Barre gelangte. Gewisse Theile einer solchen Barre oder eines solchen Stabes sind neutral, und das Erhitzen derselben bewirkt keine magnetischen Phänomene. Auch eine Kupferbarre, von 93 Pfund Gewicht, gab, beim Erhitzen an einer Ecke, schwache, aber deutliche Zeichen von electrischen Strömen. — Sturgeon schlieſst seine Abhandlung mit der Ankündigung, daſs es ihm, nach fruchtlosen oder wenigstens zweideutig ausgefallenen Versuchen, Kugeln von Zink, durch Erhitzen eines gewissen Punktes darauf, magnetisch zu machen, gelungen sei, auf thermoelectrischem Wege eine Kugel von Eisen magnetisch polarisch zu machen, was jedoch der Gegenstand einer künftigen Mittheilung werde.

Magnetische Polarität der Erde.

In Folge der Berechnung von Beobachtungen, die Hansteen auf seiner zweijährigen Reise in Ruſsland und Sibirien machte, erklärt dieser ausgezeichnete und eifrige Naturforscher, daſs die Hypothese von einer doppelten magnetischen Achse und doppelten Polen der Erdkugel durch die Beobachtungen nicht bestätigt werde, und daſs die scheinbaren

laren Beweise für diese Hypothese, welche eine in Sibirien aufgefundene Linie ohne Irreleitung dieser Meinung zu geben schienen, von der Beschaffenheit der Declination an anderen Stellen, und vornehmlich von dem berechneten Resultat von Intensitäts-Beobachtungen, gänzlich umgestoſsen werden.

Hansteen hält nun die Hypothese von electrischen Strömen, als Ursache der magnetischen Polarität der Erde, unter allen bisher versuchten für die wahrscheinlichste. Barlow *) hat auf experimentellem Wege diese Vermuthung zu bekräftigen versucht. Er lieſs sich einen Globus von Holz machen, um welchen er für jeden zehnten Grad mit Metalldräthen einen electrischen Strom leitete, und fand, was auch a priori zu vermuthen war, daſs eine Magnetnadel, bei welcher der Einfluſs der Erde neutralisirt war, und die als Neigungscompaſs bei diesem Globus angewendet wurde, alle die relativen Stellungen annahm, die der Neigungscompaſs auf den entsprechenden Breiten der Erde annimmt.

Hansteen **) hat mitgetheilt: »Fragmentarische Bemerkungen über die Veränderungen des Erdmagnetismus, besonders seine regelmäſsigen und täglichen Variationen,« für deren Inhalt ich auf die Abhandlung verweisen muſs. Dasselbe bin ich zu thun genöthigt in Betreff einer Abhandlung von G. A. Erman ***) über die Stellung der isogonischen, isoclinischen und isodynamischen Linien, (d. h. der Linien von gleicher Abweichung, gleicher Neigung und gleicher Intensität) vom Jahre 1829, und über

*) Phil. Mag. and Annal. IX. 209.

**) Poggend. Annal. XX. 361.

***) A. a. O. XXI. 119.

die Anwendbarkeit dieser gedachten Linien auf die Theorie des Erdmagnetismus.

Duperrey *) hat eine Karte über die gegenwärtige Lage des magnetischen Erd-Aequators mitgetheilt, grofsentheils nach eigenen Beobachtungen, und nach denen von Blosseville und Sabine.

Der magnetische Aequator schneidet den eigentlichen Aequator nahe bei der Insel St. Thomas, auf 3°,20′ östl. Länge von Paris. Er geht sodann sehr stark gegen Nordwesten über Afrika, das rothe Meer und die Strafse Babelmandeb, darauf eine Strecke weit parallel mit dem Aequator, zieht sich dann südlich durch den südlichen Theil von Hindostan, und berührt den nördlichen Rand von Ceylon, geht dann in einer unregelmäfsigen Linie über Malacca nach dem nördlichen Ende von Borneo, zieht sich nun immer mehr südlich, und schneidet den Aequator 175° östlich von Paris, was dem ersten Durchschnittspunkt fast genau gegenüber liegt. Er geht alsdann unter einem sehr kleinen Winkel 100° östlich von Paris, und entfernt sich in Süd-Amerika rasch von dem Aequator auf 16°, was sein höchster Abstand ist, worauf er sich durch das Atlantische Meer wieder sehr langsam dem Aequator nähert, bis er ihn bei St. Thomas schneidet. Auf dieser, über den Globus geführten Linie sieht man, wie alle Inseln und Land in ihrer Nähe Aberrationen derselben verursachen.

Betrachtungen über die Intensität der magnetischen Kraft in Italien, die man bisher noch nicht besafs, sind nach Hansteen's Methode von Quetelet **) angestellt worden, und bestätigen ziem-

---

*) Poggend. Annal. XXI. 151.

**) A. a. O. pag. 153.

lich wohl die Richtung der von Hansteen angenommenen isodynamischen Linien.

Necker *) hat aufmerksam zu machen gesucht auf die ziemliche Uebereinstimmung der isodynamischen Linien der nördlichen Halbkugel mit der Erstreckung der Stratification der Gebirgsarten. Dieser interessante Gegenstand verdient Aufmerksamkeit, wiewohl es jedoch wahrscheinlich ist, dafs bei näherer Untersuchung diese Uebereinstimmung an anderen Stellen fehlschlagen wird. Inzwischen ist es klar, dafs die Abweichung dieser Linien von der Regelmäfsigkeit irgend eine, in der Construction der Erdkugel begründete Ursache haben müsse, und ist die Vermuthung von electrischen Strömen, als Ursache der Polarität der Erde, richtig, so ist nichts natürlicher, als dafs der Lauf dieser Ströme von den Erdschichten auf die eine oder andere Weise so geleitet werden könne, dafs sie von dem regelmäfsigen Umlauf abweichen, und dadurch die Fehlweisungen des Compasses bestimmen.

Fox **) hat bei häufigen Beobachtungen über die magnetische Intensität gefunden, dafs sie Veränderungen unterworfen ist, die oft ganz schnell kommen und kurz dauern. Sie werden zuweilen in Begleitung von Nordlichtern beobachtet, zuweilen ist ihre Ursache nicht einzusehen. Er glaubt ferner gefunden zu haben, dafs die Intensität schwächer ist, sowohl bei sehr feuchter, als bei sehr trockner Jahreszeit. Veränderungen in den Winden und Schneegestöber schienen ebenfalls auf die Intensität zu wirken. Es ist möglich, dafs diese Angaben durch wiederholte Versuche nicht bestätigt

*) Journ. of the Roy. Inst. I. 372.

**) Phil. Mag. and Ann. IX. 361.

werden; seitdem man aber zu vermuthen angefangen hat, daſs die magnetische Polarität eine Folge von electrischen Strömen ist, ist es ganz natürlich, kleine Veränderungen im magnetischen Zustand der Erde erwarten zu können, welche durch meteorologische Ursachen veranlaſst werden.

Allgemeine physikalische Verhältnisse. Capillarität.

Ueber die Capillaritäts-Phänomene sind zwei Arbeiten erschienen, und zwar von den gröſsten Geometern unserer Zeit. Die eine ist von Gauſs*) und gründet sich auf dieselben physikalischen Postulate, wie Laplace's Theorie desselben Gegenstandes, hat aber andere Berechnungen; die andere ist von Poisson, der sich von seinem Vorgänger darin unterscheidet, daſs er als Ursache der Capillaritäts-Phänomene eine Molecular-Attraction annimmt, modificirt nicht allein, wie bei Laplace, durch die Krümmung der Oberflächen, sondern auch durch einen eigenen Zustand in der Oberfläche der Liquida. Er sucht nämlich zu zeigen, daſs, nach einem unbekannten Gesetz, die Dichtheit in einem Liquidum in dem Grade abnehme, als man sich seiner freien Oberfläche nähert, und daſs seine Dichtheit ganz ungleich sei auf dieser Oberfläche und in einer Tiefe, welche etwas weniges den Radius der Wirksamkeit ihrer Molecule übersteigt, welcher Abstand hinreichend ist, daſs daselbst die Dichtheit gleich sei mit der im Innern der Flüssigkeit. In seine Abhandlung hat Poisson auch die Erklärung der unter dem Nahmen Endosmose (Jahresb. 1830 p. 70.) neuerlich entdeckten Erscheinungen aufgenommen. Dutrochet, welcher lange ihren elec-

---

*) Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibrii. Göttingen 1830.

tischen Ursprung verfochten hatte, hat sich durch erneuerte Untersuchungen überzeugt, dafs sie, wie Poisson gezeigt hat, nur ein Capillaritäts-Phänomen ist *).

Ausfliefsen von Flüssigkeiten

Lechevalier **) hat über das Ausfliefsen von Flüssigkeiten durch Oeffnungen mit dünnen Wänden Untersuchungen angestellt. Er untersuchte dabei nicht allein, in welcher Ordnung die Theile der Flüssigkeit im Gefäfse sich der Oeffnung nähern, sondern auch die Gestalt des sich bildenden Wasserstrahles, seine abwechselnden Ausdehnungen und Zusammenziehungen, und seine endliche Auflösung in Tropfen, so wie den Druck der in Bewegung befindlichen Flüssigkeit auf einen fixirten, festen, hineingesenkten Körper, welcher Druck nicht mehr auf allen Seiten des Körpers gleich bleibt, sondern um so ungleicher wird, je mehr die Flüssigkeit in Bewegung geräth. Es glückte jedoch Lechevalier eben so wenig, als seinen Vorgängern, aus seinen Versuchen einfache Gesetze aufzufinden, welche bei Berechnungen zur Ausmittelung dieses höchst verwickelten Theils der Physik zu Grunde gelegt werden könnten.

Challis ***) hat eine theoretische Bestimmung der Bewegung der Flüssigkeiten versucht, und ist durch Berechnungen zu dem Resultat gelangt, dafs wenn Wasser in einem konischen Gefäfse hinunter fliefst, die Geschwindigkeit auf einer auf die Achse senkrechten Ebene in allen Punkten gleich ist, so dafs sich die Flüssigkeit gewissermaafsen in parallelen Scheiben senkt. Dieses Resultat ist jedoch nicht

*) Journal de Ch. med. VII. 610.

**) Le Lycée, 11. Sept. 1831.

***) Phil. Mag. and Annales IX. 7.

mit dem von Lechevalier übereinstimmend, nach welchem man, wenn die Flüssigkeit mit einem Pulver von gleichem spec. Gewicht vermengt ist, deutlich sieht, daſs sich dieſs nicht so verhält, und daſs Punkte von gleicher Bewegungs-Geschwindigkeit in der Flüssigkeit durch Vereinigung eine elliptische Linie bilden, so wie daſs die Bewegung in einem weiteren Abstand in vertikaler als in horizontaler Richtung beginnt.

Stillstehende Wellen um unbewegliche Körper in flieſsendem Wasser.

Poncelet *) hat Untersuchungen angestellt über die stillstehenden Wellen, die sich an und hinter einem in flieſsendem Wasser befindlichen, unbeweglichen, schmalen Körper bilden, oder die auf einer ruhenden Wasserfläche durch die Bewegung eines hineingesenkten Körpers entstehen. Die Beschaffenheit dieser Abhandlung gestattet keinen Auszug.

Bewegung eines Pendels in der Luft.

Bekanntlich hat Bessel im J. 1828 einen vorher nicht in Rechnung gebrachten, aber doch Einfluſs habenden Umstand bei der Reduction der Pendel-Schwingungen von einem gegebenen atmosphärischen Druck auf den luftleeren Raum nachgewiesen. Dieser Umstand ist die Verminderung der Schwere des Pendels, welche, auſser der durch die Einsenkung in die Luft bewirkten, von der Bewegung der Luft mit dem Pendel herrührt. Poisson **) hat diese Materie zum Gegenstand einer mathematischen Abhandlung gemacht, in der er alle nun bekannte, mitwirkende Umstände aufgenommen hat, um hierauf eine richtigere Berechnung der Länge des Secundenpendels zu gründen.

Meteorologie.

Wiewohl die Meteorologie und ihre Entwickelung zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresbe-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 5.

**) Poggend. Annal. XXI. 177.

richte gehört, glaube ich hier doch zwei wichtige Abhandlungen von Dove über diesen Gegenstand anführen zu müssen; die eine nämlich über die Passatwinde *), und die andere über die täglichen regelmäfsigen Veränderungen des Barometers **). Dove leitet sie von zwei täglichen Veränderungen in der Atmosphäre ab, die beständig in entgegengesetzter Ordnung mit einander gehen, so dafs sich die eine im Maximum befindet, wenn die andere im Minimum ist; diefs ist nämlich die *Menge von Wassergas* in der Atmosphäre, die um Mittag am gröfsten ist, und die *Dichtheit der Luft*, welche in Folge der Erwärmung dann am geringsten ist, was sich aber um Mitternacht ganz umgekehrt verhält. Durch diese tägliche, ziemlich regelmäfsige, Aenderung dieser beiden Umstände, entstehen die regelmäfsigen täglichen, in den temperirten Zonen kleinen, aber zwischen den Wendekreisen bedeutenden Aenderungen in der Barometerhöhe.

Ursache der Passatwinde und der tägl. Veränderungen des Barometers.

Aus demselben Grunde werde ich hier nur in der Kürze Olmsted's ***) Versuch, die Hagelbildung zu erklären, anführen. Nach ihm beruht sie darauf, dafs aus kälteren oder höheren Regionen Winde von so niedriger Temperatur einbrechen, dafs das Wassergas der Luftschicht, mit welcher sie sich vermischen, sich zu gefrorenen und so kalten Tropfen condensirt, dafs bei ihrem Falle sich noch mehr Wasser auf dieselben absetzt und gefriert; aus der Vis inertiae des neu hinzugekommenen sei hierbei die geringe Schnelligkeit erklärlich,

Entstehung des Hagels.

*) Poggend. Annal. XXI. 177.

**) A. a. O. XXII. 219.

***) Silliman's American Journ. of Science XVIII. 1.

womit der Hagel herabfällt; auch Lampadius *) und Christie's **) Erinnerungen dagegen.

Allgemeine Verhältnisse der Gase. Vermögen, dünne Häute zu durchdringen.

Bekanntlich durchdringen die Gase in ungleichen Verhältnissen feine Sprünge (Jahresb. 1829 p. 62.), Wasser und feuchte Häute (Jahresb. 1831 p. 55.); beim Kautschuck wurde eine solche Porosität nicht vermuthet, Mitchell hat aber neuerlich das Gegentheil gefunden ***). Nach der von ihm erfundenen Methode blies er Kautschuck zu dünnen, fast durchsichtigen Blasen auf, und füllte sie mit Wasserstoffgas; sie stiegen in seinem Zimmer in die Höhe, fielen aber nach 12 bis 24 Stunden wieder nieder, und hatten deutlich von dem eingeschlossenen Wasserstoffgas verloren. Er überband nun ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gefäfs luftdicht mit einer Kautschuckhaut, und stellte es unter eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke. Da drang nun das Wasserstoffgas in das Gefäfs und spannte die Haut so weit an, dafs sie berstete. War das überbundene Glas mit Wasserstoffgas und die Glocke mit Luft gefüllt, so wurde die Kautschuckhaut in das Glas hineingedrückt, bis sie endlich ebenfalls platzte. Er machte sich dann aus einer langen Glasröhre einen ungleichschenkligen Heber, dessen kürzerer, an dem Ende trichterförmig erweiterter Schenkel mit einer dünnen Kautschuckhaut überbunden, und in dessen längeren Schenkel Quecksilber gegossen wurde, welches durch Neigung der Röhre in beiden Schenkeln gleich hoch zu stehen kam. Darauf wurde das mit der Haut überbundene Ende unter eine Glocke gebracht, die ein mit Quecksilber

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. III. 76.

**) A. a. O. p. 87.

***) Journ. of the Roy. Inst. 101. 307.

gesperrtes Gas enthielt. Das Gas drang nun durch die Haut zur Luft in dem trichterförmigen Ende, während eine geringe Menge Luft in entgegengesetzter Richtung herausdrang, und wobei die Bewegung des Quecksilbers in der längeren Röhre sowohl die Geschwindigkeit als den Grad der Stärke des Eindringens zu erkennen gab. Auf diese Weise ergab es sich, dafs Ammoniak am raschesten geht, in der Art, dafs davon in einer Minute so viel durch die Blase hindurch ging, wie von Schwefelwasserstoff in $2\frac{1}{2}$ Minute, von Cyangas in $3\frac{1}{2}$, von Kohlensäuregas in $5\frac{1}{2}$, von Stickoxydulgas in $6\frac{1}{2}$, von Arsenikwasserstoffgas in $27\frac{1}{2}$, von ölbildendem Gas in 28, von Wasserstoffgas in $37\frac{1}{2}$, von Sauerstoffgas in 113 Minuten, von Kohlenoxydgas in 2 Stunden und 40 Minuten, und von Stickgas in 3 Stunden und 15 Minuten. Das Steigen konnte allmälig so vermehrt werden, bis die Blase eine Quecksilbersäule von 63 Zoll Höhe trug, was 2 Atmosphären entspricht, worauf sie platzte. Dabei war nicht zu bemerken, dafs das Eindringen mit abnehmender Schnelligkeit geschah. Diese Versuche dienen noch ferner zur Stütze der Vorstellung, dafs die Aufsaugung der Gase durch Kohle und durch Flüssigkeiten, die Lösung fester Körper in Wasser, die Durchdringung der Häute von Gasen und von, auf den beiden Seiten ungleich beschaffenen Flüssigkeiten (Endosmose) zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören, wie ich es für die ersteren in meinem Versuch zur Entwickelung der electrochemischen Theorie schon vor längerer Zeit zu zeigen gesucht habe. Die Wichtigkeit der Verallgemeinerung dieses Verhaltens einsehend, stellte Mitchell eine Menge Versuche an über die Eigenschaft der Gase, feuchte organische Häute zu durchdringen, und machte da-

von auf mehrere physiologische Umstände, wie z. B. die scheinbare Absorption der Gase im thierischen Körper, Anwendung. Er zeigte, daſs Versuche über Endosmose, die mit einer zwischen Wasser auf der einen, und Alkohol oder Aether auf der anderen Seite befindlichen dünnen Kautschuckhaut das Resultat geben, daſs der Alkohol oder Aether in gröſserem Verhältniſs zum Wasser übergeht, wovon gerade das Gegentheil statt findet bei Anwendung einer feuchten Ochsenblase; und dieſs beruht natürlicher Weise auf der ungleichen Capillar-Attraction dieser Körper zu der einen oder anderen dieser Flüssigkeiten. Er suchte ferner mit dieser Erscheinung die Verbreitung der Gase in einander in Zusammenhang zu bringen, und beschreibt einige recht artige Versuche, um vermittelst flüchtiger Körper auf Wasser Bewegungen hervorzubringen, die ich hier anführen will: Man schneidet aus Kork ein kleines flaches Parallelepiped, und befestigt an zweien diagonal gegenüber stehenden Punkten der Längeseiten ein Par Campherstücke. Legt man nun diesen kleinen Apparat auf reines Wasser, so fängt er sogleich an zu rotiren, und fährt damit so lange fort, als noch Campher übrig ist. Schneidet man aus Kork einen kleinen flachen Kahn, in dessen Hintertheil man eine Aushölung macht, von welcher aus ein feiner Baumwollenfaden auf die Wasserfläche geleitet wird, und gieſst dann etwas Aether in die Hölung, so fängt der Kork an sich fortzubewegen, und kann durch Anbringung eines kleinen Steuers gerade aus oder in Kreisen gesteuert werden.

Wägung der Gase.

Buff *) hat zu zeigen gesucht, daſs man das Gewicht der Gase auf die Weise bestimmen könne,

---

*) Poggend. Annal. XXII. 242.

dafs man das Gefäfs, woraus sich das Gas entwickelt, vor und nach der Operation wiegt, und zugleich das entwickelte Gas mifst. Bei Beobachtung der nöthigen Vorsicht, dafs das Gas aus dem gewogenen Apparat weder Wasser noch andere Substanzen mit sich führe, und bei Anwendung von Maafsgefäfsen, die mit zuverlässiger Genauigkeit graduirt sind *), möchte man durch diese Methode zu recht guten Approximationen gelangen können, wie auch Buff durch die Proben mit Sauerstoffgas, Schwefligsäuregas, Salzsäuregas und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bewiesen hat. Indessen möchte dieses Verfahren doch nur für solche Fälle zu empfehlen sein, wo das gewöhnliche nicht anwendbar ist, oder für solche, wo man nur ein approximatives Resultat braucht, z. B. wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob ein entwickeltes Gas das spec. Gewicht hat, welches dasselbe nach seiner vermutheten Natur haben mufs.

Zusammendrückung von Gasen.

Niemann **) hat Faraday's Versuche über die Liquefaction der Gase durch Druck (Jahresb. 1825 p. 52.) wiederholt, und hat im Ganzen dieselben Resultate erhalten. Die beiden Oxyde vom Stickstoff, Fluorbor- und Fluorkieselgas konnte Niemann nicht condensiren; (das Stickoxydulgas wurde jedoch von Faraday condensirt). — Als das condensirte Chlor in die saure Manganlösung, worin es sich gebildet hatte, zurückgegossen wurde, theilte es sich, $\frac{3}{4}$ davon sanken in der Flüssigkeit unter, und $\frac{1}{4}$ schwamm darauf. Der letztere Theil war dunkler und wahrscheinlich wasserhaltig. Chlor-

*) Und bei Anwendung von Gewichten, die mit dem Maafs vollkommen übereinstimmen. W.

**) Brande's Archiv XXXVI. 175.

oxyd (Euchlorin) verhielt sich nicht so,
bank ganz unter. Die liquide Kohlensäure
durch eine 20patige electr. Säule von 4zöllig
ten nicht zersetzt werden.

Niemann fand für die condensirten
folgende specifische Gewichte:

Chloroxyd	1,4 bis 1,5
Chlorige Säure . . .	1,5
Schwefelwasserstoff .	0,6
Kohlensäure	0,6 bis 0,7

Folgendes sind die Druckgrade, welch
Faraday's und Niemann's Versuchen zu
densation der Gase erforderlich sind:

	Atmosph.	Temp.
Ammoniak	$6\frac{1}{3}$	10°
	$6\frac{1}{2}$ bis 7	12°,5
Chlor	4	15°,5
	$6\frac{1}{2}$	0°
	$8\frac{1}{2}$	12°,5
Chlorige Säure . .	60	12°,5
Chloroxyd	$8\frac{3}{4}$	15°
Cyan	4	12°,5
Kohlensäure . . .	36	0°
	40	0°
	58 bis 60	12°,5
Chlorwasserstoffsäure	33	0°
	40	12°,5
	40	10°
Schwefelwasserstoff	17	12°
	54	0°
	58	12°,5
Schweflige Säure .	2	7°
	3	12°,5
Stickoxydul . . .	50	7°

Die Uebereinstimmung ist ziemlich gut, mit Ausnahme von Chlor und Schwefelwasserstoff.

Bei Vergleichung der Versuche von Faraday über den Kochpunkt der comprimirten Gase, mit denen von Dulong über den Kochpunkt des Wassers unter hohem Druck, hat Dove *) das Resultat gefunden, dafs beim Druck einer gleichen Atmosphären-Anzahl der Kochpunkt bei den Gasen in demselben Grade erhöht wird, wie beim Wasser, so dafs bei einem Druck von 44 bis 50 Atmosphären der Kochpunkt bei allen zwischen 7° und 8° steigt. Bei Erhöhung des Drucks von 20 auf 36 steigt der Kochpunkt um 11° bis 12°, und von 5 bis 6½ Atmosphären um ungefähr 10 Grade. Hiervon hat er ferner berechnet, dafs bei dem gewöhnlichen Luftdruck der Condensationspunkt des Stickoxydulgases bei —158°, der des Kohlensäuregases bei —146°, der des Salzsäuregases bei —130°, und der des Ammoniakgases bei —53° ist. Bemerkenswerth ist, dafs von den berechneten Gasen gerade zwei Wasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff, diejenigen waren, welche am bedeutendsten von dieser Uebereinstimmung mit der Tension des Wassers unter erhöhtem Druck abwichen.

Ueber die relativen Gewichte der Atome.

Gaudin **) hat ein proportionales Verhältnifs zwischen den Atomgewichten der einfachen Körper aufzufinden gesucht; er stellt diejenigen zusammen, die sich in ihren Eigenschaften am meisten gleichen, wie z. B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, und findet, dafs sich ihre relativen Atomgewichte verhalten wie 1, 2, 5 und 8; ferner Sauerstoff, Schwe-

*) Poggend. Annal. XXIII. 290.

**) Le Lycée, 10. Nov. 1831.

fel, Selen und Tellur, welche dasselbe gegenseitige Verhältniſs haben; desgleichen Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon; Lithium, Natrium und Kalium, welche sich wie 1, 2, 5 verhalten; Calcium, Strontium, Barium und Blei, wie 2, 5, 8, 13. Hieraus zieht er den Schluſs, daſs zwischen den Atomgewichten der Körper von einer Klasse ein solches Verhältniſs bestehe, daſs es durch 1, 2, 5, 8, 13 u. s. w. ausgedrückt werden könne. — Der einzige von den angeführten Fällen, wo einigermaaſsen eine Annäherung zu einem solchen Verhältniſs statt findet, ist zwischen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, bei denen sich die Atomgewichte wie 1,000, 2,011, 4,946 und 8,064 verhalten; allein in allen übrigen fehlt die Uebereinstimmung mit Gaudin's Reihe in dem Grade, daſs man mit aller Sicherheit die Richtigkeit der Angabe verwerfen kann. Auch habe ich sie nur aus dem Grunde angeführt, weil Betrachtungen der Art immer Aufmerksamkeit verdienen, und es leicht möglich ist, daſs man einmal auf ähnliche Weise ganz unvermuthet ein wichtiges Verhältniſs entdeckt.

Osann *) hat eine neue Art die Atomgewichte zu bestimmen versucht, nämlich durch Pulvern des Körpers, Abmessung bestimmter Volumen des Pulvers und Wägung. Daraus ging hervor, daſs das, was er als die Atomgewichte fester Körper erhielt, etwas anderes ist, als was wir darunter verstehen, für welche letztere er den Nahmen Mischungsgewichte vorschlägt. Dabei ergab es sich, daſs seine Atomgewichte gerade Submultipeln der Mischungsgewichte sind, so daſs ein bestimmtes Verhältniſs zu bestehen scheine zwischen dem Atomgewichte

*) Kastner's Archiv der Ch. u. Meteorol. IV. 322.

eines Körpers im gewöhnlichen Sinn, und dem relativen Gewichte eines gegebenen Volumens seines Pulvers. Da es aber nicht in der Möglichkeit liegt, Pulver von gleicher Feinheit hervorzubringen, d. h. von der Art, dafs alle Pulvertheilchen gleiche Gröfse haben, und da Umstände, von denen das Einfüllen abhängt, wenn sie auch mit Sorgfalt gleich gewählt sind, doch mit der ungleichen Feinheit und dem ungleichen spec. Gewicht etc. der Pulvertheilchen, veränderlich sind, so ist es leicht begreiflich, dafs aus Resultaten, die auf solchem Wege gewonnen sind, niemals nur einigermaafsen zuverlässige Schlüsse gezogen werden können.

Isomerie, Unterscheidung von damit analogen Verhältnissen.

Die Ideen, welche ich im letzten Jahresb. p. 44. in Betreff der isomerischen Körper, d. h. derjenigen Körper anführte, welche verschiedene Eigenschaften, aber gleiche Zusammensetzung haben, sind nicht ohne ausführlichere Anwendung geblieben, die sich noch mit jedem Tage erweitert. Um jedoch nicht Erscheinungen von nicht völlig gleicher Art mit einander zu verwechseln, ist es nothwendig, den Begriff vom Worte *Isomerie* genau zu bestimmen. Ich erwähnte, dafs ich darunter Körper verstehe, die aus einer gleichen absoluten und relativen Atomen-Anzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind und gleiches Atomgewicht haben, wie z. B. die beiden Zinnoxyde, die beiden Phosphorsäuren u. s. w.; womit nicht der Fall zu verwechseln ist, wo die relative Anzahl der Atome gleich ist, die absolute aber ungleich. So ist z. B. die relative Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen im ölbildenden Gas und im Weinöl absolut gleich (nämlich die Anzahl der Wasserstoffatome ist doppelt so grofs, als die der Kohlenstoffatome); allein in einem Atom vom Gase sind blofs 1 Atom Koh-

lenstoff und 2 At. Wasserstoff enthalten, CH^2, während dagegen im Weinöl 4 Atome Kohlenstoff und 8 Atome Wasserstoff enthalten sind, $= C^4 H^8$. Um diese Art von Gleichheit in der Zusammensetzung, bei Ungleichheit in den Eigenschaften, bezeichnen zu können, möchte ich für diese Körper die Benennung *polymerische* (von πολυς mehrere) vorschlagen. Allein es gibt noch andere Verhältnisse, wo Körper, im eigentlichen Sinne des Wortes, isomerisch scheinen, d. h. dieselbe relative und absolute Atomenanzahl derselben Elemente enthalten können, ohne es jedoch vollständig zu sein. Ein solcher Fall ist, wenn Körper aus zwei zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung bestehen, die sich auf verschiedene Weise gegen einander umlegen, und in Folge dessen ungleiche Körper bilden können; z. B. $\dot{Sn}\dddot{S}$, schwefelsaures Zinnoxydul, und $\ddot{Sn}\ddot{S}$, basisches schwefligsaures Zinnoxyd enthalten eine gleiche absolute und relative Atomen-Anzahl derselben Elemente, und haben dasselbe Atomgewicht, können jedoch (im Fall das letztere Salz existirt, was ich nicht weiſs) nicht als ein und derselbe Körper betrachtet werden. Bei solchen Körpern ist es der Fall, daſs wenn sie eine gewisse Zeit lang bestanden haben, oder wenn die Temperatur geändert wird, eine Umlegung der Bestandtheile in ihnen vor sich geht, ohne daſs etwas hinzukommt oder davon weggeht, und daſs dadurch eine anders beschaffene Verbindung entsteht, welche Veränderung nicht selten von einer Temperatur-Erhöhung begleitet ist. Um solche Fälle bestimmt von Isomerie zu unterscheiden, können wir dafür die Bezeichnung *metamerische* Körper gebrauchen (von μετα, in derselben Bedeutung wie in Metamor-

morphose). Ein anderes Beispiel der Art bieten die schönen Erscheinungen bei der Cyanursäure und wasserhaltigen Cyansäure dar (Jahresb. 1832, p. 82.), die sich abwechselnd in einander umwandeln können, ohne dafs etwas aufgenommen oder abgeschieden wird, indem die Cyanursäure von einem zusammengesetzten Atom der ersten Ordnung, oder einem Oxyd eines ternären Radicals, in ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung, nämlich in Cyansäure mit chemisch gebundenem Wasser, übergeht. Ich werde also diese beiden Körper metamerische Modificationen von einander nennen. — Dagegen aber würde ich, wenigstens vorläufig, den weifsen Körper, in den sich die wasserhaltige Cyansäure verwandelt, und die Cyanursäure als isomerische Oxyde desselben Radicals bezeichnen. Ich glaube, dafs diese Unterscheidungen nicht ohne Wichtigkeit sind für die richtige Auffassung der Erscheinung, und ich halte die gemeinschaftliche Ableitung der Benennungen von μερος für eine nicht unzweckmäfsige Erinnerung an den generischen Zusammenhang dieser speciellen Phänomene.

In einer Notiz über Isomerie hat Dumas einige Ideen und Ansichten hierüber gegeben *). Er scheint kein Gewicht auf die Unterscheidung der ungleichen Zustände, Isomerie und Metamerie, zu legen. Im Gegentheil liegt es in seiner Grundansicht, dafs beide durchaus dasselbe seien, wie aus seiner Ansicht von der Natur der beiden Phosphorsäuren hervorgeht, welche er durch die Formeln $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+\dot{\bar{H}}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+\bar{H}$ ausdrückt, oder des Mangansuperoxyds $=2\ddot{Mn}$ und $\dot{Mn}\dddot{Mn}$, was jedoch nicht auf die Fälle anwendbar

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 324.

wäre, wo die isomerischen Atome von der ersten Ordnung sind.

Dumas nimmt mehrere Grade von Isomerie an. Die Dimorphie ist der erste und der niedrigste Grad davon. Sie setzt stets eine ungleiche relative Lage der Atome voraus, ändert aber im Uebrigen nicht die Eigenschaften. Nimmt die Ungleichheit in diesen relativen Lagen zu, so entspringen daraus mit Veränderung der Form, auch ungleiche chemische Eigenschaften, z. B. Knallsäure und Cyansäure, Weinsäure und Traubensäure, u. s. w. Bei noch gröſserer Aenderung in der Lage entstehen noch gröſsere Verschiedenheiten, sogar Verschiedenheit des Atomgewichts, nämlich die polymerischen und metamerischen Modificationen. Dumas geht dabei so weit, daſs er es vorschlagsweise als eine Möglichkeit aufstellt, es könnten Platin und Iridium, Kobalt und Nickel den isomerischen Verhältnissen analoge Modificationen eines und desselben Grundstoffs, und Wolfram und Molybdän vielleicht polymerische Modificationen sein, in der Art, daſs 1 Atom Molybdän eine isomerische Modification von 2 At. Wolfram wäre; — und andere Beispiele der Art, die ich hier übergehe. Ich halte es für sehr recht, eine neue Idee nach allen Seiten hin zu versuchen, wenn man sich dabei auch nicht streng an das halten kann, was für den Augenblick als wahrscheinlich zu betrachten ist; denn das Rechte erscheint zuweilen auf den ersten Anblick ungereimt, und jedenfalls ist dieſs eine Methode, rascher zu den Resultaten zu gelangen, deren eine neue Idee fähig ist. Freilich kann es auch auf der anderen Seite nicht geleugnet werden, daſs die Frage von einem mit der Isomerie gleichartigen Verhalten zwischen Elementen, die analoge, aber doch bestimmt verschiedene chemische

Verhältnisse haben, in ein Gebiet fällt, wo niemals unsere Vermuthungen geprüft werden können.

Im Zusammenhang mit diesen Ideen hat Dumas die Ansicht geltend zu machen gesucht, dafs die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur als aus binären Verbindungen zusammengesetzt betrachtet werden müssen; als Beispiel führt er die verschiedenen Aetherarten an, die alle Weinöl enthalten, verbunden mit Wasser oder Säuren zu Aether, und wobei das Weinöl bei allen diesen Körpern die generellen Charactere von Aether bestimmen, und das Wasser oder die Säuren die speciellen; und er bemerkt, dafs auch die electrochemische Theorie mit einem solchen Verhältnifs am besten übereinstimme. — Dieser wichtige Gegenstand verdient eine ausführliche und allgemeine Discussion. Mir hat es immer scheinen wollen, als wäre eine solche Ansicht nicht in ihrer ganzen Ausdehnung richtig. Aepfelsäure, Weinsäure, Essigsäure scheinen nicht dazu zu passen. Sie sind offenbar Oxyde von binären Radicalen. Und nimmt man an, dafs die Atome organischer Körper theils Oxyde von binären oder ternären Radicalen, und theils, wie Aether, nach der eben erwähnten Hypothese, aus binären Verbindungen zusammengesetzt seien, so möchte man wohl der Wahrheit am nächsten kommen, und es würde dann von hauptsächlicher Wichtigkeit sein, Wege aufzufinden, um zwischen einem Oxyd mit zusammengesetztem Radical und einer Verbindung zwischen binären Körpern unterscheiden zu können, — was in vielen Fällen recht leicht zu werden scheint.

Metalloïde

Döbereiner *) hat gezeigt, dafs wenn ein Ge-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 87.

und ihre gegenseitigen Verbindungen. Wasserstoff.

mische von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas in einem verschlossenen Raum verbrennt, so dafs sich das verbrennende Gas nicht ausdehnen kann, die Verbrennung mit einer Lichtentwickelung geschieht, die der von verbrennendem Phosphor ähnlich ist, und dafs sie selbst noch blendender werde, wenn das Gas vor der Anzündung mit einem Druck von einigen Atmosphären condensirt war. — Als ich Knallluft durch die bekannte, mit Scheiben von Metallgewebe gefüllte Sicherheitsröhre gehen liefs, und das Gas an der Mündung derselben anzündete, fand auch ich, dafs es mit einer weifsen und leuchtenden Flamme verbrannte. Döbereiner schliefst hieraus, dafs nicht die Gegenwart fester Körper, die in der Flamme glühen und leuchten können, sondern die höchste mögliche Condensirung der Wärme die wesentliche Ursache des Leuchtens der Flamme sei. — Man mufs zugeben, dafs, in Beziehung auf den hier angeführten Fall, Döbereiner's Schlufs richtig ist, ohne dafs man aber deshalb den zuerst von H. Davy nachgewiesenen Umstand, dafs die Ursache des starken Lichts der meisten Flammen in dem Glühen von darin befindlichen festen Körpern begründet sei, für dadurch widerlegt zu halten hat; man braucht nur einen Platindrath in die Löthrohrflamme einer Spirituslampe zu führen, um sich zu überzeugen, dafs ein fester Körper bei einer Temperatur stark leuchtet, bei welcher ein gasförmiger nur so viel leuchtet, dafs es eben sichtbar ist.

Döbereiner *) hat ferner die Bemerkung gemacht, dafs wenn man in eine mit Knallluft gefüllte Glasflasche eine aus Platinschwamm und Thon gemachte kleine Kugel rasch bis mitten in die Fla-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. III. 465.

sche einführt, diese durch die Explosion in tausend Stücke zerschmettert wird, dafs aber, wenn die Kugel nur ein kurzes Stück weit in den Hals geführt wird, zwar eine Explosion geschieht, die Flasche aber mehrentheils ganz bleibt.

Kohlenwasserstoff.

John Davy *) hat einige Versuche über das ölbildende Gas mitgetheilt, welche, aufser vielem Bekannten, eine früher nicht gemachte Beobachtung enthalten, die nämlich, dafs wenn sich bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, wie gewöhnlich, Schwefligsäuregas entwickelt, zugleich Kohlenoxydgas entsteht, welches sich dem ölbildenden Gas beimischt, und für sich erhalten und der Menge nach bestimmt werden kann, wenn man das erstere mit Chlorgas condensirt und den Rückstand mit einer alkalischen Lösung schüttelt. Davy will nie weniger als 10 pro C. Kohlenoxydgas im ölbildenden Gase gefunden haben, wohl aber mehr. Indessen sind Gründe vorhanden, diese Angabe für fehlerhaft zu halten. Ich verweise auf Chloräther weiter unten.

Schwefelwasserstoff.

Die ölartige Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, die entsteht, wenn man eine wäfsrige Lösung von Hepar in Salzsäure tropft, und die wegen ihrer Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd merkwürdig ist, ist von Thénard **) näher untersucht worden, wodurch diese Analogie noch mehr hervor gehoben worden ist. Derselbe bereitet diese Verbindung folgendermaafsen: Gelöschter Kalk wird mit überschüssigem Schwefel und Wasser gekocht, und die erhaltene Lösung unter Umrühren allmählig in Salzsäure gegossen, die mit ihrem doppelten Ge-

*) Edinburgh Journal of Science. N. S. VI. 44.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 79.

wichte Wassers verdünnt, und in einem unten zugepfropften Trichter enthalten ist. Der Schwefelwasserstoff sammelt sich in dem Halse des Trichters an. Die zuerst gebildete Portion ist fast farblos und wird für sich abgelassen; die zuletzt gebildeten Antheile sind oft gelbgrün und unklar. Diese Bereitungsmethode hat indessen einen großen Fehler, den Thénard eingesehen hat, ohne ihn vermieden zu haben; den nämlich, daß die Lösung unterschwefligsaure Kalkerde enthält, deren freiwerdende Säure auf den Schwefelwasserstoff zersetzend einwirkt, dessen Schwefelgehalt dadurch zu hoch ausfällt. Besser wäre es gewesen, auf trocknem Wege Schwefelkalium zu bilden, und dieses dann mit Schwefel und Wasser zu kochen. Nach Thénard besitzt die Verbindung folgende Eigenschaften: Sie hat eine schwach gelbliche, oder gelbe, oder in's Braungrüne ziehende Farbe; sie erstarrt noch nicht bei —20°. Auf der Zunge, so wie auf der Haut überhaupt, bringt sie, gleich dem Wasserstoffsuperoxyd, einen weißen Fleck hervor, mit einer stechenden Empfindung, die auf der Zunge unerträglich ist. Sie hat einen eignen hepatischen Geruch und reizt stark Augen und Nase. Sie hat eine ölartige Consistenz, und ist um so dickflüssiger, je mehr Schwefel sie enthält. Eine wenig liquide Probe hatte 1,769 spec. Gewicht. Sie wird nicht allein von der Wärme zersetzt, nämlich zwischen +60° und 70°, sondern auch diejenigen Körper, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zerlegen, veranlassen die Zerlegung des liquiden Schwefelwasserstoffs in Schwefel und in entweichendes Schwefelwasserstoffgas. Unter reinem Wasser geht diese Zersetzung allmählig vor sich; am längsten wird sie durch eine Beimischung

von Säuren zum Wasser verhindert; von Alkali und Schwefelalkali dagegen wird sie sehr beschleunigt. Dabei ist es nicht die Neigung des Alkali's, sich mit Schwefel zu verbinden, welche die Zersetzung verursacht; denn diese geschieht mit so heftigem Aufbrausen, dafs der gröfste Theil des Schwefelwasserstoffgases entweicht. Es ist also, wie beim Wasserstoffsuperoxyd, die physikalische Relation des Alkali's zum Schwefelwasserstoff, welche, abgesehen von dem Verbindungsstreben, die Zersetzung bestimmt. Gepulverte Kohle, Pulver von Platin, Gold, Iridium zersetzen denselben mit Aufbrausen, eben so Pulver von Braunstein, Erden und verschiedenen Mineralien. Die Oxyde von Gold oder Silber, auf welche man den liquiden Schwefelwasserstoff tropfen läfst, werden augenblicklich und unter Feuererscheinung davon zersetzt. — In Wasser und in Alkohol ist er unlöslich, die Flüssigkeit wird aber durch Schütteln milchig, und enthält dann Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Von Aether wird er aufgelöst; aus der Lösung schiefst Schwefel in Krystallen an. Thénard's analytische Versuche mit diesem Körper gaben veränderliche Resultate; zu Folge derselben wäre darin ein Doppelatom Wasserstoff mit 6 bis 8 Atomen Schwefel verbunden, — offenbar eine Folge der unsicheren Bereitungsmethode. — Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Verbindung im reinen Zustande mit der Hepar proportional zusammengesetzt befunden werde, nämlich $\text{H}S^5$. Thénard beabsichtigte zu untersuchen, ob es nicht ein $\text{H}S^2$ gebe.

Stickgas-Bereitung.

Emmet *) hat eine sehr leichte Bereitungsmethode des Stickgases angegeben. Man schmilzt

*) Journ. of the roy. Inst. I. 384.

salpetersaures Ammoniak mit einigen ganzen Zinkstücken in einer Retorte und fängt das Gas auf. Das Zink zersetzt die Salpetersäure in Stickgas, und das Ammoniak entweicht. Beim Auffangen des Gases über Wasser wird das Ammoniak verschluckt. Emmet hängt ein aufgerolltes Zinkblech an einen Stahldrath, welcher durch den, auf den Tubulus der Retorte gesetzten Kork gesteckt ist, um auf diese Weise beliebig mehr oder weniger Zink in das geschmolzene Salz einsenken zu können. Die Operation ist kostbarer, als die mit Chlor und Ammoniak.

Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft.

Bekanntlich entdeckte van Marum, dafs Phosphor die Eigenschaft hat, sich in einer Luft zu entzünden, die rasch verdünnt wird, wenn derselbe in Baumwolle gewickelt, mit Harz oder Schwefel bestreut ist. Diese Entdeckung ist in den letzteren Auflagen meines Lehrbuches unrichtigerweise van Bemmelen zugeschrieben worden, welcher dieselbe nur wiederholt und bestätigt hat. Houtou-Labillardiere entdeckte, dafs das mit Luft vermischte, nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas bei der Verdünnung sich entzündet und explodirt, woraus also hervorgeht, dafs die Luftverdünnung um den Phosphor seine Entzündung veranlafst; auf welche Weise aber hierbei Harzpulver oder Schwefelpulver mitwirkend sei, war nicht bekannt. Bache *) hat darüber eine Untersuchung angestellt, woraus hervorgeht, dafs die meisten pulverigen Körper die Entzündung des Phosphors in verdünnter Luft veranlassen, so namentlich Pulver von Kohle, mehreren Metallen, Alkalien, Erden, Salzen u. s. w., dafs sich aber bei +16° ein Stück Phosphor von selbst

*) Edinb. Journ. of Science. IV. 370.

entzündet, wenn man es in der Luft bei gewöhnlichem Druck mit Kohlenpulver bestreut. Bei dieser Temperatur schmilzt der Phosphor, wenn er mit Pulver von Platinschwamm, Antimon, Pottasche, Kalk, Kreide, Kieselerde bestreut wird; und erhöht sich dabei die Temperatur noch etwas mehr, so entzündet er sich auch. Wiewohl also diese Versuche nicht erklären, aus welcher Ursache sich der Phosphor bei Luftverdünnung entzündet, so zeigen sie doch, dafs das Bestreuen mit pulverigen Körpern seine Entzündlichkeit selbst in freier Luft befördere, wahrscheinlich durch Zurückhaltung der erhöhten Temperatur, womit die freiwillige Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure begleitet ist.

Chlorschwefel.

H. Rose *) hat den Chlorschwefel untersucht. Nach den Analysen von H. Davy und Bucholz nahm man an, der Schwefel könne sich mit Chlor in zwei Verhältnissen verbinden, von denen das eine, nach Davy's Analyse, aus SCl^2 zu bestehen schien, eine Zusammensetzung, die später von Dumas **) bestätigt wurde; das andere dagegen besteht, nach der Analyse von Bucholz, aus SCl, oder aus einem einfachen Atom von jedem. Rose hat gezeigt, dafs das nach Dumas Bereitungsmethode erhaltene, und von diesem also analysirte Präparat genau die von Bucholz angegebene Zusammensetzung hat, nämlich 47,6 Schwefel und 52,4 Chlor. Zur Beantwortung der Frage, ob durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel eine Verbindung von der von Dumas angegebenen Zusammensetzung erhalten werden könne, liefs Rose einen liquiden Chlorschwefel so lange Chlorgas absorbiren, bis er völlig

*) Poggend. Annal. XXI. 431.

**) A. a. O. IV. 474.

damit gesättigt war. Er nahm dadurch eine tiefere Farbe an, und hauchte Chlorgas aus, gerade wie eine blofse Auflösung (nicht Verbindung) von Chlorgas in Chlorschwefel. Er bestand aus 36,04 Schwefel und 63,96 Chlor, enthielt also bei weitem noch nicht so viel Chlor, als die Verbindung nach Dumas enthalten müfste. Das Verhältnifs ist hier so nahe $S^2 Cl^3$, dafs es wohl untersucht zu werden verdiente, wie sich diese Verbindung bei der Destillation verhält; denn es ist nicht wohl denkbar, dafs Chlorschwefel so viel Chlorgas in unverändertem Zustand aufnehmen könne, und es wäre wohl möglich, dafs die untersuchte Verbindung $S^2 Cl^3$ gewesen wäre, welche ihr mehrfaches Volumen Chlorgas absorbirt gehabt hätte. Rose schliefst aus seinen Versuchen, dafs wenn es auch eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 2 At. Chlor gebe, sie doch nicht durch Einwirkung von Chlorgas auf Schwefel hervorgebracht werden könne. Eine Verbindung von Chlorschwefel mit mehr Schwefel, wie sie durch Auflösen von Schwefel in erwärmtem Chlorschwefel entsteht, schien ebenfalls nur als eine blofse Auflösung betrachtet werden zu müssen, da der hinzugekommene Schwefel herauskrystallisirte, und der zurückbleibende Schwefelgehalt mit der Temperatur bei der Krystallisation variirte.

Schwefelkohlenstoff, Tension seines Gases.

Marx *) hat eine ausführliche und, wie es scheint, sehr genaue Untersuchung über die Tension des gasförmigen Schwefelkohlenstoffs angestellt von —7° R. an bis +47°,5, wo er eine Quecksilbersäule von 40,8 Par. Zoll Höhe trägt. Er fand seinen Kochpunkt bei +37°,5 R. oder 46°,9 C. Die von Despretz angestellten Versuche über den-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 469.

selben Gegenstand fand Marx äusserst fehlerhaft; eben so wenig wurde der Dalton'sche Satz, dafs alle gasförmigen Körper bei einer gleich grofsen Anzahl Grade über und unter ihrem Kochpunkt gleiche Tension haben, bei dieser Untersuchung bestätigt.

Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff.

Nach Serullas Beobachtung *) gibt die Bromwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff eine analoge Verbindung wie die Jodwasserstoffsäure. Man erhält sie, wenn Bromwasserstoffsäuregas zu Phosphorwasserstoffgas gelassen wird, wobei sich beide Gase mit einander condensiren und auf der inneren Seite der Glocke Zusammenhäufungen von cubischen Krystallen bilden, die von einer Stelle zur anderen sublimirt werden können. Sie sitzen sehr fest auf dem Glase; in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel kann dieses Salz unverändert aufbewahrt werden.

Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff.

Serullas **) hat zugleich die Eigenschaften der schon früher bekannten, von Dulong entdeckten, Verbindung von Jodwasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff näher untersucht. Er gibt dafür folgende Bereitungsweise an. In eine tubulirte Retorte bringt man 4 Th. Jod und 1 Th. gepulverten Phosphor, die man mit grobem Glaspulver genau mengt; alsdann befeuchtet man das Gemenge mit etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Th. Wasser (z. B. 60 Grammen Jod, 15 Grm. Phosphor und 8 bis 9 Grm. Wasser). Nachdem man den Tubulus der Retorte verschlossen hat, fügt man vermittelst eines Korks an den Hals derselben ein weiteres Glasrohr, dessen anderes Ende mit einem Kork verschlossen wird, durch den eine

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 90.

**) A. a. O. p. 93.

abwärts gebogene Glasröhre gesteckt ist, deren Mündung in Wasser tauchen kann. Indem das Gemenge in der Retorte gelinde erhitzt wird, entsteht Jodwasserstoffsäure und unterphosphorige Säure; diese wird in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt, welcher letztere sich mit der Jodwasserstoffsäure zu der salzartigen Verbindung verbindet. Durch gelindes Erhitzen treibt man sie nicht allein aus der Retorte, sondern auch aus ihrem Hals bis in das Glasrohr, worin sie sich in Gestalt einer harten Kruste ansetzt, die 12 bis 15 Th. wiegt. Die im Ueberschuſs sich bildende Jodwasserstoffsäure entweicht und wird vom Wasser aufgenommen. Die erhaltene salzartige Verbindung ist etwas gelblich und muſs nochmals umsublimirt werden. Am besten ist es hierbei noch eine geringe Spur Wasser zuzusetzen, weil sie dadurch in gröſseren und regelmäſsigeren Krystallen erhalten wird. Die sich dabei bildende Jodwasserstoffsäure bleibt, als weniger flüchtig, zurück. Die erhaltene Verbindung ist flüchtig bei einer Temperatur, die noch nicht bis zu +128° geht. In Gasform läſst sie sich entzünden und verbrennt. Für sich wird das Gas nicht zersetzt, selbst nicht, wenn es durch glühende Röhren von Glas oder Porzellan getrieben wird. Von Wasser wird sie zersetzt in nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und in Jodwasserstoffsäure. Ist diese aber concentrirt, so wird jene von dem darin enthaltenen Wasser nicht mehr zersetzt. Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure oder Jodsäure, auf die Verbindung getropft, zersetzen dieselbe unter Feuererscheinung. Ueberchlorsäure entzündet dieselbe nicht, zersetzt sie aber in der Wärme. In Schwefelsäure entwickelt sie ein Gemenge von Schwefligsäure- und Schwefelwasserstoffgas, und in

der Säure schlägt sich Phosphor, Schwefel und Jod nieder. — Die Wirkung der Alkalien darauf hat Serullas zu untersuchen vergessen. Chlorsaures, jodsaures und bromsaures Kali entzünden dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur. Salpeter mufs dazu erst erhitzt werden, eben so überchlorsaures Kali. Metalloxydsalze werden davon in der Art verändert, dafs zuerst die Jodwasserstoffsäure ihre Reaction äufsert und Phosphorwasserstoff frei wird, wenn das Metallsalz in unzureichender Menge vorhanden war; oder es äufsert auch das letztere Gas seine Wirkung auf den überschüssig vorhandenen Antheil des Salzes. Gepulvertes salpetersaures Silberoxyd auf das Salz gestreut, bildet, unter heftiger Zersetzung der Salpetersäure, Jodsilber und phosphorsaures Silberoxyd. Wird blofs Silberoxyd darauf gestreut, so entsteht Jodsilber, und es entwickelt sich phosphorwasserstoffgas, welches sich entzündet. Vermischt man das Salz mit Quecksilberbromid, so entsteht eine Doppelzersetzung, man erhält Quecksilberjodid und bromwasserstoffsauren Phosphorwasserstoff, gemengt jedoch mit unzersetztem jodwasserstoffsauren Salz, zugleich wird etwas Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas abgeschieden. Macht man denselben Versuch mit Quecksilberchlorid, so erhält man Jodquecksilber, Salzsäuregas und Phosphorwasserstoffgas, das ich die beiden letzteren nicht mit einander verbinden. Mit Cyanverbindungen erhält man ein Jodür, Cyanwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoffgas. Von wasserfreiem Alkohol wird das Salz ebenfalls zersetzt, es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, und es bildet sich Jodwasserstoffäther, welcher aus der Flüssigkeit durch Wasser niedergeschlagen wird. Schwefelsäurehaltiges Weinöl ($=\dddot{S}+C^4H^8$) wird in der Wärme sogleich, bei

gewöhnlicher Temperatur nur langsam davon zersetzt, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, phosphoriger Säure und Jodwasserstoffäther. — Wie sich Kalium oder dessen Amalgam zu diesem Salz verhält, hat Serullas nicht untersucht, obgleich in diesem Fall die basischen Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs gewifs ein wichtiger Gegenstand der Forschung gewesen wären.

Chlorjod.

Liebig *) hat gefunden, dafs Jod nicht so viel Chlor absorbiren kann, dafs die Verbindung 1 Atom Jod und 5 At. Chlor entspricht, sondern es nimmt stets weniger auf. Nachdem festes Chlorjod mehrere Tage mit Chlorgas in Berührung gelassen war, liefs es, beim Neutralisiren seiner wäfsrigen Auflösung mit kohlensaurem Natron, viel Jod fallen. Beim Auflösen von festem Chlorjod in Wasser entsteht daher niemals blofs Jodsäure und Salzsäure, sondern entweder eine niedrigere Oxydationsstufe von Jod, oder eine Lösung von Jod in Salzsäure. Im ersteren Falle wird diese Oxydationsstufe bei Zusatz von Alkali in Jod und Jodsäure zersetzt.

Brom- und Jod-Kiesel.

Serullas **) hat den Bromkiesel untersucht, der bisher noch nicht dargestellt war. Man erhält ihn, wenn man Bromgas über ein stark glühendes, inniges Gemenge von Kohle und Kieselerde leitet. Das Product ist eine Flüssigkeit, welche viel überschüssiges Brom enthält; (dieser Ueberschufs möchte jedoch dadurch zu vermeiden sein, dafs man das glühende Gemenge sehr verlängert, und im Verhältnifs zur Kohle einen Ueberschufs von Kieselerde anwendet). Sie mufs über Quecksilber umde-

---

*) Geiger's Magazin, XXXIV. 27.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 87.

stillirt werden; beim Schütteln damit verdickt sie sich, unter Erwärmung, zu einem Magma. Der davon abdestillirte Bromkiesel ist farblos und stark rauchend. Er erstarrt zwischen —12° und 15°. Er riecht ätherartig, was von einer Einmengung von Bromkohlenstoff herrührt, (Serullas hatte die Kieselerde mit einem Ueberschufs von Kohle gemengt). Sein Siedepunkt ist zwischen +148° und 150°; er sinkt in Schwefelsäure unter, welche sich damit langsam in Kieselerde, Brom und schweflige Säure zersetzt. Kalium entzündet sich darin bei gelinder Erwärmung, und verursacht eine Explosion, welche leicht das Gefäfs zerschmettert. Von Wasser wird er in Kieselerde und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Wird Bromkiesel in eine Glocke voll Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber gebracht, so sind sie ohne Wirkung auf einander, so lange nicht Feuchtigkeit hinzukommt; dann aber bildet sich bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff und Kieselerde.

Serullas hat bei dieser Gelegenheit den Chlorkiesel und Bromkiesel mit einander verglichen. Der erstere kocht schon bei +50°, ist leichter als Schwefelsäure, auf deren Oberfläche er sich in Salzsäure und Kieselerde verwandelt, kann nicht bei —20° feste Form annehmen, und kann ohne Zersetzung über Kalium destillirt werden.

Chlorcyan.

Serullas *) hat ferner die im Jahresb. 1829, p. 89., angeführte Bereitungsweise des Chlorcyans in der Art abgeändert, dafs man, nachdem das Chlorcyangas durch Einsenkung des Gefäfses in ein Gemenge von Eis und Kochsalz abgekühlt und krystallisirt ist, Wasser in das Gefäfs giefst und umschüt-

*) Poggend. Annalen, XXI. 495.

telt, wodurch sich das Chlorcyan auflöst, so dafs das Wasser alsdann sein 25faches Volumen Chlorcyangas enthält. Diese Flüssigkeit wird in eine Retorte gegossen, an welche eine mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Vorlage luftdicht angefügt ist; aus dieser Vorlage führt eine Glasröhre in eine leere Flasche, die mit einem Gemenge von 2 Th. Eis oder Schnee und 1 Th. Kochsalz abgekühlt erhalten wird. Beim gelinden Erwärmen geht das Chlorcyan mit Aufbrausen gasförmig weg, setzt sein Wasser in der Vorlage ab, und condensirt sich in der Flasche zu einem Liquidum, welches bald erstarrt. Seine Tension ist dann nicht so stark, dafs nicht die Flasche verschlossen und dasselbe aufbewahrt werden könnte. Der Stöpsel mufs aber festgebunden, und die Flasche beim jedesmaligen Oeffnen vorher abgekühlt werden. Giefst man etwas Wasser hinzu, ehe man die Flasche verschliefst, so wird die Tension weit geringer. Nach dem Verschliefsen der Flasche und dem Herausnehmen aus der Kältemischung, bemerkt man alsdann zwei Flüssigkeiten; die obere ist ein mit Chlorcyan gesättigtes Wasser; die untere, farblose, wasserähnliche, scheint eine chemische Verbindung von Chlorcyan mit Wasser zu sein. Die Flasche kann nun bei gewöhnlicher Lufttemperatur geöffnet werden, ohne dafs das Chlorcyan sogleich gasförmig entweicht.

Oxyde und Sauerstoffsäuren der Metalloïde. Höchste Dichtigkeit des Wassers.

Ueber die Ausdehnung des Wassers durch Wärme, sind von Stampfer *) sehr wichtige Untersuchungen angestellt worden. Die Methode dabei bestand darin, dafs in destillirtem Wasser bei ungleichen Temperaturen ein hohler messingener Cylin-

*) Poggend. Annalen, XXI. 75.

r gewogen wurde. Es scheinen dabei alle Vormaafsregeln beobachtet worden zu sein. Es ie die durch den Luftdruck und bei Temperaänderung entstehende Spannung in den Wändes Cylinders gemessen, die eigene Volum-Verung des Cylinders, in Folge der Erhöhung oder drigung der Temperatur, bestimmt; hinreichend e und justirte Thermometer angewendet, und eisten Versuche bei einer Temperatur des Zim angestellt, welche der des Wassers ungefähr war. Das Wasser war destillirt und durch en von Luft befreit. Gleichwohl wurde es mit ausgekochtem, immer nur erst am dritten Tag auscht. Sicherer wäre es hier gewesen, beg lufthaltiges Wasser anzuwenden, und ein für Mal mit der äufsersten Genauigkeit das Ver des ausgekochten zum lufthaltigen zu bestim denn es ist keine lange Zeit erforderlich, damit his zur Sättigung in ausgekochtes und erkalte-Wasser eindringe. Aus Stampfer's Versuchen hervor, dafs die höchste Dichtigkeit des Wassers +3°,75 C. fällt. Wir haben gesehen, (Jahresb. p. 73., u. 1826, p. 71.,) dafs Hällström nach verschiedenen Methoden die höchste Dichtigkeit Wassers nach der einen bei +4°,06, und nach nderen bei 4°,10 gefunden hat. Eine so grofse eichung zwischen Versuchen, die mit aller erichen Genauigkeit angestellt zu sein scheinen, hr auffallend. Der Unterschied zwischen Hällm's und Stampfer's Resultat ist so, dafs bei ,1 das Volumen des Wassers, nach letzterem, 0098 wäre; bei +10° ist das Volumen des sers, nach Hällström, 0,000093, bei +20° 0335 gröfser, als nach Stampfer. Uebrigens n sowohl Biot als Muncke das Volumen

des Wassers gröfser erhalten als Stampfer. G
wifs verdiente es der Gegenstand, dafs ein mit
hierzu erforderlichen Kenntnifs und Geschicklic
ausgerüsteter Physiker, alle hierüber angest
Versuche zum Gegenstand einer genauen Pr
machte, damit der wahre Wärmegrad für die hö
Dichtigkeit des Wassers mit genügender Zuver
keit bekannt werde, und man die Ursachen de
fundenen Abweichungen in den Resultaten der
schiedenen Methoden erfahre.

Unterschweflige Säure.

H. Rose *) hat die unterschweflige S
analysirt. Seine Analyse hat gezeigt, dafs
Säure, wie man schon vorher annahm, aus einer
chen Atomen-Anzahl Schwefel und Sauerst
steht; aber aufserdem haben es seine Versuc
fser allen Zweifel gesetzt, dafs das zusam
setzte Atom derselben, wie wir ebenfalls schon
muthet hatten, aus 2 Atomen von jedem El
besteht, $\ddot{S}$, und dafs sie in ihren neutralen S
von einer Quantität Basis gesättigt wird, deren S
stoff nur halb so grofs ist, wie der der Säure.
besteht, nach Rose's Analyse, das unterschw
säure Natron aus $Na\ddot{S}$; wird es in Wasser
löst und in eine sehr verdünnte warme Aufl
von salpetersaurem Silberoxyd getropft, so en
ein Niederschlag, der aus AgS besteht, während
gleiche Quantität Schwefel und Silber als $\dot{A}g$
der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Daraus folgt
dafs sich die Auflösung eines neutralen untersc
ligsauren Salzes in der Luft besser unverände
hält, als die eines neutralen schwefligsauren S
indem das erstere durch Oxydation ein zw

*) Poggend. Annalen, XXI. 436.

schwefligsaures, das letztere dagegen ein neutrales schwefelsaures Salz bildet.

Ich will bei dieser Gelegenheit auf einen meiner älteren Versuche über die Bildung der Schwefelalkalien auf nassem Wege aufmerksam machen *), wobei ich die relativen Verhältnisse untersuchte, in welchen sich bei der Auflösung von Schwefel in kochendem Kalihydrat unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium bilden. Bei diesem Versuche wurde von der Säure des unterschwefligsauren Salzes eine Gewichtsmenge schwefelsaurer Baryt erhalten, die fast gleich war der des schwefelsauren Kali's, welches vom ganzen Kaligehalt gebildet wurde, was mit dem Verhältnifs übereinstimmt, und mir damals dasselbe zu beweisen schien, dafs $\frac{3}{4}$ vom Kaligehalt reducirt werden, um $\frac{1}{4}$ in unterschwefligsaures Salz zu verwandeln. Beachtet man aber den Umstand, dafs, nach der eben angeführten Sättigungscapacität der unterschwefligen Säure, die Verbindung $K\dddot{S}+2KS^5$ werden mufs, so mufs bei der Analyse das Gewicht von 2 At. schwefelsaurem Baryt, und von 3 At. schwefelsaurem Kali, $=29,31:30,72$, erhalten werden, wonach es also klar ist, dafs das Resultat des Versuchs eigentlich die Richtigkeit der letzteren Ansicht bekräftigt.

Schweflige Säure u. Jodwasserstoffsäure.

Nach Saladin's **) Bemerkung bringt schweflige Säure, wenn man sie zu einer wäfsrigen Lösung eines Jodürs oder zu liquider Jodwasserstoffsäure mischt, eine gelbe Färbung hervor, welche aber in der Luft wieder verschwindet, während etwas Jod abdunstet; durch mehr schweflige Säure wird sie dann von Neuem hervorgebracht. Dieses

*) K. Vet. Acad. Handl. 1821. p. 104.

**) Journ. de Ch. med. VII. 528.

Verhalten scheint von der Bildung einer geringen Menge Jodschwefel herzurühren, ist aber nicht richtig ausgemittelt.

Bereitung von Schwefligsäuregas.

Knezaurek *) hat eine ganz anwendbare Darstellungsmethode des Schwefligsäuregases beschrieben, die sich besonders zur Sättigung von Alkalien oder Bereitung von schwefligsauren Salzen eignet. Man vermischt in einer Retorte gepulverte Holzkohle mit so viel concentrirter Schwefelsäure, daſs die Masse nur feucht erscheint. Beim Erhitzen derselben entwickelt sich ein gleichförmiger Strom eines Gases, welches aus 2 Volumen Schwefligsäuregas und 1 Vol. Kohlensäuregas besteht. Die Operation kann bis zum Eintrocknen der Masse fortgesetzt werden, ohne Gefahr vor Ueberkochen und ohne Verlust der Retorte.

Salpetersäure gibt Ammoniak mit Schwefelwasserstoff.

Johnston **) hat beobachtet, daſs bei Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch Salpetersäure, Ammoniak und eine kleine Portion Schwefelsäure entsteht. Er macht auf diesen Umstand besonders aufmerksam, in sofern er nicht ohne Einfluſs ist bei Zersetzungen von salpetersauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff. Die Neigung, Ammoniak zu bilden, ist so groſs, daſs wenn Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte, besonders warme Auflösung von salpetersaurer Baryterde in Wasser geleitet wird, ein aus Schwefel und schwefelsaurem Baryt gemengter Niederschlag entsteht, und in der Flüssigkeit auf gewöhnliche Weise Ammoniak entdeckt werden kann.

---

*) Zeitschrift für Physik und Mathematik von Baumgartner und v. Ettinghausen. IX.

**) Ed. Phil. Journ. N. S. VI. 65.

Chlor, dessen Oxyde.

Soubeiran *) hat über die Oxydationsstufen des Chlors eine Untersuchung angestellt. Er vermischte chlorsaures Kali mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wassers verdünnt war, zu einem dünnen Brei, und erwärmte gelinde. Das so erhaltene Chloroxyd wurde zersetzt, als es durch eine Glasröhre geleitet wurde, die mit mehreren Biegungen versehen war, in deren unteren Theilen sich Quecksilber befand.. Seine Zusammensetzung wurde übrigens so gefunden, wie sie von Davy und von Gay-Lussac gefunden worden ist, nämlich aus 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Sauerstoff. Da es aber auf Quecksilber einwirkt, so hielt es Soubeiran für wahrscheinlich, daſs es ein Gemenge von Chlor mit einer anderen Oxydationsstufe des Chlors sein könne. Er lieſs darum das Gas von Wasser aufsaugen, in der Voraussetzung, der gröſste Theil des Chlorgases werde unabsorbirt hindurchgehen. Diese Auflösung wurde dann erhitzt, so daſs sich das Gas entwickelte, und nach dem Hinüberleiten über Chlorcalcium wasserfrei erhalten wurde. In einem Volta'schen Eudiometer wurde es durch den electrischen Funken explodirt; das Chlorgas wurde alsdann durch Kalilösung, und das Sauerstoffgas durch Phosphor absorbirt; was zurückblieb, war Stickgas und gab den Gehalt an atmosphärischer Luft im Gase zu erkennen. Chlorgas und Sauerstoffgas waren nun dem Volumen nach fast gleich. Als er das Gas in einer Flasche sammelte, welche ein wenig Wasser und geschlämmtes Quecksilberchlorür enthielt, und es damit in Berührung lieſs, wurde letzteres in Chlorid verwandelt, und das Gas gab dann nach der Detonation auf 10 Th. Chlor

*) Le Lycée, 30. Oct. 1831.

19,7 Sauerstoffgas, was sich bei Wiederholungen bestätigte, woraus also folgte, dafs dieses Gas eine vorher unbekannte Zusammensetzung hatte, nämlich $\ddot{\mathrm{Cl}}$, oder 1 Atom Chlor und 2 Atome Sauerstoff. Soubeiran schliefst aus seinen Versuchen, dafs Davy's Euchlorin und Stadion's Chloroxyd, welches eigentlich die Zusammensetzung der chlorigen Säure hatte, nichts Anderes als dieses Gas, gemengt mit Chlorgas, seien. Er glaubt, dafs eine zu verdünnte Salzsäure die Entstehung von mehr Chlor veranlasse, eine concentrirte dagegen Chloroxyd, mit geringerer Einmengung von freiem Chlorgas, hervorbringe. — Diese Versuche sind nicht ohne Interesse; allein sie entscheiden nicht mit voller Gewifsheit Soubeiran's Vermuthung, dafs bei diesen Versuchen nur das eine Oxyd erhalten werde; denn es ist keine ungereimte Vermuthung, dafs eine niedrigere Oxydationsstufe durch Wasser in Salzsäure und ein höheres Oxyd, und von Quecksilberchlorür ebenfalls in Chlor und in ein höheres Oxyd verwandelt werden könne. Diese Fragen bleiben noch zu entscheiden übrig, und es möchte diefs nicht so schwer sein, da zu vermuthen steht, dafs wenn es mehrere Verbindungsstufen gibt, sie nicht allein verschiedene Zusammensetzung, sondern auch verschiedene Eigenschaften haben werden. — In Betreff der Existenz der chlorigen Säure und deren Salze, so glaubt Soubeiran die aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mehr mit der Annahme von chlorigsauren Salzen, als mit der von Oxyd-Chlorüren übereinstimmend; so z. B. fand er, dafs eine Auflösung von Natron, auf gewöhnliche Weise mit Chlor gesättigt und im luftleeren Raum eingetrocknet, ihre bleichende Eigenschaft dabei nicht verloren hatte; als aber das trockne Salz mit einer gesättigten Lö-

sung von Kochsalz in Wasser extrahirt wurde, blieb eine Quantität Kochsalz zurück, die der theoretisch vorausgesetzten ungefähr entsprach. Ferner fand er, dafs eine mit kohlensaurem oder oxalsaurem Ammoniak gefällte Lösung von Chlorkalk ein bleichendes Ammoniaksalz gab, was die Bildung einer Säure anzeigt, die sich mit dem Ammoniak verbinden konnte. Dieses Salz wurde nach mehrstündiger Aufbewahrung, oder beim Erwärmen auf leicht vorauszusehende Weise zerstört. Dafs Chlor sich nicht für sich mit Ammoniak verbindet, ist bekannt. Soubeiran glaubt gefunden zu haben, dafs chlorigsaure Salze, ohne vorhergegangene Zersetzung mit einer Säure, nicht so viel bleichen, wie das zu ihrer Bereitung verbrauchte Chlor gethan haben würde; er fand das Verhältnifs wie 1 : 1,6. Theoretisch kann diefs jedoch nicht richtig sein, wenn auch der Fall eintreffen kann, dafs der Versuch so ausfällt; denn die Sauerstoff-Quantität, welche die chlorige Säure absetzt, um ein Metallchlorür zu werden, ist ganz gleich mit der, die entwickelt wird, um Chlorwasserstoffsäure zu werden. Da sich aber das chlorigsaure Salz mehr oder weniger in ein Gemenge von Chlorür und chlorsaurem Salz verwandelt hat, so kann das Bleichungsverhältnifs ein ganz anderes und sehr veränderlich sein; auch kann der Fall eintreffen, dafs bei einer gewissen Verdünnung die Auflösung des chlorigsauren Salzes wenig oder nur sehr langsam wirkt.

Im Zusammenhang hiermit möge angeführt werden, dafs die, im Jahresb. 1831, p. 130., in Beziehung auf E. Dingler's Einwurf gegen die Existenz chlorigsaurer Salze, von mir gemachte Aeufserung: »Um eine richtige Ansicht zu bekommen, ist es nicht genug, sich damit zu begnügen, Schwierigkeiten zu

sehen, man mufs sie auch aus dem Wege räumen *), und vor Allem Allgemeinheit in den Resultaten suchen,« den ungenannten Herausgeber des pharmaceutischen Centralblatts **) veranlafst hat zu glauben, ich habe die Ansicht von der Existenz der chlorigsauren Salze aufgegeben. Diefs ist aber offenbar ein Mifsverständnifs des Sinnes meiner Worte. Ich wollte damit sagen, dafs wenn man Beweise sucht, man sich lieber an solche halten solle, welche eine deutliche und leicht fafsliche Sprache sprechen, und nicht an die verwickelten. Zu den ersteren rechne ich das von mir angeführte Verhalten von Kali zu Chlor, zu den letzteren das von Dingler angeführte von Kalk zu Chlor.

Ueberchlorsäure u. deren Bereitung.

Serullas ***) hat eine sehr leichte Darstellungsweise der Ueberchlorsäure (Oxychlorsäure) aufgefunden. Chlorsaures Kali wird in einem Glas- oder Porzellangefäfs so lange geschmolzen, als es noch bei mäfsiger Hitze leicht fliefst und unter Kochen Sauerstoffgas entwickelt. Sobald es sich zu verdicken und aufzublähen anfängt, nimmt man es vom Feuer. Es ist nun in ein Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali verwandelt. Eine leichte Probe, dafs alles chlorsaure Kali zersetzt ist, besteht darin, dafs man eine kleine Menge davon pulvert und mit Salzsäure übergiefst; wird es dann nicht gelb, so hält es kein chlorsaures Kali mehr †).

---

*) Dort unrichtig übersetzt mit »erörtern.«

**) II. Jahrgang. p. 610.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 323 und 294.

†) Liebig bemerkt (Geiger's Magazin XXXIV. 128.), dafs die Operation am sichersten in einer Retorte vorgenommen, und die Quantität des entwickelten Sauerstoffgases bestimmt wird. Liebig bekam von 1 Unze chlorsaurem Kali, nachdem

reibt nun das Salz zu Pulver und löst es in ko-
d heissem Wasser auf; beim Erkalten setzt sich
grosse Menge überchlorsaures Kali in kleinen
enden Krystallen ab. Serullas erhielt von
rammen chlorsaurem Kali 17½ Grm. überchlor-
s. Indessen ist es besser, nicht alles chlorsaure
zu zersetzen, weil man sonst leicht auch vom
chlorsauren zersetzt.

Um daraus Ueberchlorsäure zu bereiten, kocht
das fein gepulverte Salz mit überschüssiger Kie-
orwasserstoffsäure, läfst die Flüssigkeit nach
ich gegangener Zersetzung erkalten, giefst sie
nd verdunstet sie bei gelinder Wärme, wobei
ser und Kieselfluorwasserstoffsäure verdunsten,
sich das aufgelöst gebliebene Kieselfluorkalium
tzt. Nachdem die Säure auf diese Weise con-
irt worden ist, wird sie in einer Retorte de-
rt. Fängt man dabei die erste, wasserhaltigere
ion besonders auf, so kann man den gröfsten
l der Säure so concentrirt erhalten, dafs sie
spec. Gewicht bekommt und erst bei +200°
t. In diesem Zustand raucht sie ein wenig an
Luft und zieht Feuchtigkeit an, womit sie sich,
h der Schwefelsäure, in dem Grade verdünnt,
sie nach 8 bis 10 Tagen ihr Gewicht fast ver-
elt haben kann. Läfst man den Dampf der
enden Säure gegen trocknes Papier blasen, so
ündet es sich.

Wird die so concentrirte Säure mit ihrem 4-
5fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure
mischt und destillirt, so wird das Gemische gelb,

---

urch Schmelzen 4 Bouteillen (ungefähr 133 Dec. C. Z.)
stoffgas entwickelt hatte, 3 Drachmen und 40 Gran über-
aures Kali.

indem sich ein grofser Theil Säure in Chlorgas
Sauerstoffgas zersetzt; bei der Destillation aber
eine ölige Flüssigkeit über, die in der Vorlag
Krystallen erstarrt. Diefs ist Ueberchlorsäure,
che keine Schwefelsäure enthält. Man erhält
bei theils eine zusammengehäufte Masse, theils l
Krystalle, die vierseitige Prismen mit zweifläc
Zuspitzung zu sein scheinen. Wahrscheinli
das eine wasserfreie, und das andere wasserh
Säure. Nach Serullas enthalten die Krystalle
wenigste Wasser und sind am flüchtigsten.
Masse schmilzt bei + 45°. Sie zerfliefst rasc
der Luft, und bewirkt, in geschmolzenem Zust
Wasser getropft, ein Zischen wie ein eingetau
glühendes Eisen. Man mufs die Destillation u
brechen, sobald man sieht, dafs die übergehe
Tropfen nicht mehr erstarren; denn alsdann ko
das von der Schwefelsäure zurückgehaltene W
ser und löst die krystallisirte Säure auf.

Verbindung von Chlor mit Stickoxydgas.

E. Davy *) hat das Gas untersucht, we
sich aus einem Gemenge von concentrirter Salp
säure und fein geriebenem, geschmolzenem Chl
trium entwickelt; er hält es für eine chemische
bindung von Chlor mit Stickoxydgas, und es
aus einem Volumen von jedem ohne Condens
bestehen. Unter den damit angestellten Versu
ist aber kein einziger, der anders ausfallen w
wenn die Gase blofs mit einander gemengt wä

Jodoxyd.

Sementini **) gibt wiederum an, dafs

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 355.

**) Journal of the Royal Instit. II. 77. — Sementini
an, und hebt es besonders hervor, dafs die Vereinigu
Sauerstoff bei einer erhöhten (elevated) Temperatur ge
hen müsse, da in der französischen Uebersetzung von Be

und Sauerstoffgas, wenn sie beide in erhitztem Zustand mit einander in Berührung kommen, sich mit einander zu einem Jodoxyd verbinden, welches ein gelbes Gas bilde, und sich auf den kälteren Theilen in Gestalt ölartiger Tropfen condensire. Es soll auch erhalten werden, wenn Jod mit wasserfreiem Bariumsuperoxyd vermischt und in einer Retorte erhitzt werde. Selbst mit Baryterde und Jod soll es erhalten werden. In wasserfreiem Zustand ist es eine bernsteingelbe Flüssigkeit, von ölartiger Consistenz, und mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol löslich. Mit brennbaren Körpern zersetzt es sich leicht, und in concentrirtem Zustand entzündet es sich mit Phosphor und Kalium. Es vermischt sich nicht mit Jod. — Sementini verspricht, uns später mit einer jodigen Säure bekannt zu machen.

Jodsäure, neue Bereitungsart.

A. Connel *) hat gezeigt, dafs Jod, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, in Jodsäure verwandelt werden kann; die Säure mufs hierbei stark concentrirt und in grofsem Ueberschufs vorhanden sein, und der Versuch in einem Destillationsgefäfs geschehen, um nicht das während des Kochens sich verflüchtigende Jod zu verlieren. Duflos hat diese Angabe bestätigt und gezeigt, dafs je concentrirter die Säure ist, um so besser der Versuch glücke, so wie dafs die Bildung von Jodsäure nicht eher statt finde, als bis alle salpetrige Säure ausgetrieben ist. Duflos bekam von ½ Unze Jod

lius Chemie von einer niedrigen (low) Temperatur die Rede sei. In meinem Traité de Chimie, II. 80., steht, dafs Jod und Sauerstoffgas durch einen »tube faiblement rougi« geleitet werden sollen.

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 492. 496.

und 2½ Unze concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht, nach 1½ stündigem Kochen und zuletzt Abdampfen der Säure im Wasserbade, 5½ Drachme Jodsäure; nur ganz wenig Jod war mit der Säure übergegangen. Das Gewicht der Jodsäure zeigt, daſs sie wasserhaltige Säure ist. Sie muſs nochmals aufgelöst und abgedampft werden, um die von etwas anhängendem Jod verursachte röthliche Farbe wegzunehmen. Mit gewöhnlichem Scheidewasser wird die Jodsäure nicht gebildet. Bei der Oxydation des Jods durch die concentrirte Säure wird Stickoxydgas entwickelt.

Nach Gaultier de Claubry *) wird die Jodsäure von salpetriger Säure zersetzt, sobald Wasser hinzukommt. Nach Duflos schlägt sogar rauchende Salpetersäure aus einer Auflösung von Jodsäure in concentrirter Salpetersäure reducirtes Jod nieder. Dieser Umstand zeigt, wie nothwendig es ist, zur Bereitung von Jodsäure eine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure anzuwenden.

Liebig **) hat noch eine andere Bereitungsweise der Jodsäure angegeben, von allen wahrscheinlich die vortheilhafteste. Man übergieſst Jodpulver mit dem 8fachen Gewichte Wassers, und leitet Chlorgas hinein, bis alles Jod zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst ist. Diese wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, bis sich Jod niederschlägt, worauf mehr Chlorgas eingeleitet wird, bis die Flüssigkeit wieder klar und farblos geworden ist, worauf man sie mit Natron sättigt. Zeigt sich von Neuem ein Niederschlag von Jod, so muſs mehr Chlorgas eingeleitet werden. Die Lösung wird

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 221.

**) Geiger's Magazin, XXXIV. 30.

nun mit Chlorbarium niedergeschlagen, und der erhaltene jodsaure Baryt gewaschen und getrocknet. 9 Th. jodsaurer Baryt werden nun ½ Stunde lang mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem 10- bis 12fachen Gewicht Wassers verdünnt wird, gekocht, worauf man filtrirt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft. Nach einigen Tagen bilden sich darin schöne große Krystalle. Auch die Mutterlauge verwandelt sich beim freiwilligen Abdampfen zuletzt ganz und gar in krystallisirte Jodsäure. Bei der Verdunstung in der Wärme erhält man nur eine weiße Salzmasse, und hatte man zu weit abgedampft, so erstarrt beim Erkalten die ganze Masse.

Knallsäure.

Ueber die Natur der knallsauren Salze hat Kühn *) eine Hypothese versucht, die, mit dem Anschein erklären zu können, warum die knallsauren Salze mit Knall, cyansaure aber ohne Knall abbrennen, gleichwohl durchaus nichts erklärt. Er stellt sich nämlich vor, die sogenannten knallsauren Salze seien eine Art Doppelsalze, in denen ein Atom eines Cyanürs verbunden sei mit einem Atom eines Salzes, welches aus dem Oxyd desselben Radicals und einer Säure zusammengesetzt sei, die aus 1 Atom Cyan und 3 At. Sauerstoff bestehe, und welche mit größerer Leichtigkeit als die Cyansäure ihren Sauerstoff fahren lasse. Nach dieser Ansicht bestände das knallsaure Silberoxyd aus $Ag\,Cy + \dot{A}g\,\dddot{Cy}$. Eine solche Verbindungsweise wäre keine Ungereimtheit; eine entsprechende findet man in dem von Wöhler entdeckten Salz, aus 1 At. Cyansilber und 1 At. salpetersaurem Silberoxyd, $= Ag\,Cy + \dot{A}g\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$. Als Be-

*) Neues Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 503.

weis, dafs so das Salz zusammengesetzt sei, führt Kühn an, dafs Knallsilber, mit seinem 20fachen Gewichte gepulverten schwefelsauren Kali's gemengt und erhitzt, Silber und Cyansilber hinterläfst, und gerade so viel Kohlensäure und Stickgas entwickelt, wie wenn sich der ganze Kohlenstoffgehalt im $Ag\dddot{C}y$ mit dem ganzen Sauerstoffgehalt verbunden hätte. Gegen diese Ansicht kann angeführt werden: 1) dafs sie nichts erklärt, denn man sieht nicht ein, warum nicht nach der Formel $\dot{A}g\dot{C}y$ eben so gut, wie nach der ersteren, Cyansilber, freies Silber, Kohlensäuregas und Stickgas entstehen sollen, warum nach der ersteren eine raschere Zersetzung statt finden soll, als nach der letzteren. Auch sieht man leicht, dafs in der Formel für das knallsaure Silberoxyd-Kali, die nach Kühn $AgCy + \dot{K}\dddot{C}y$ wäre, kein Umstand vorhanden ist, der eine explodirende Eigenschaft voraussehen läfst; und dennoch explodirt es. Auf den Grund der relativen Stellungsweise der Atome zu einander eine Erklärung zu wagen, und die Art zu beschreiben, ist mehr Vermuthung, als man sich erlauben darf. Dafs die Stellung der Atome verschieden sein müsse, setzt die isomerische Natur dieser Verbindungen an und für sich voraus; es bedurfte nicht der neu angenommenen Hypothese, um erklärt zu werden; man hat keinen Grund, eine so beschaffene Umsetzung zwischen den Elementen anzunehmen, aus welcher Verbindungen folgen, deren Existenz ihren einzigen Beweis in der Nothwendigkeit für die Hypothese hat. Ohne also dieser Idee, als einer leicht hingeworfenen Vermuthung, alles Interesse abzusprechen, hat sie doch als annehmbare Erklärung, wozu sie Kühn erheben wollte, durchaus keinen Werth für mich.

Edmund Davy *) hat Versuche über die Knallsäure und ihre Salze bekannt gemacht; er erhielt die Säure in verdünnter Lösung auf die Weise, dafs er knallsaures Quecksilber unter Wasser mit fein vertheiltem Zink zersetzte, und dadurch eine, seiner Angabe nach, quecksilberfreie Lösung erhielt, aus welcher das Zinkoxyd durch Barythydrat, und die Baryterde nachher durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde. Das Liquidum hatte einen starken Geruch, der an Blausäure erinnerte, und einen anfangs süfsen, dann stechenden und zusammenziehenden Geschmack, und gab bei der Sättigung mit Basen knallsaure Salze. In der Luft verflog die Säure bald daraus. In einer verschlossenen Flasche färbte sie sich allmälig gelb, und setzte ein gelbes Pulver ab; dabei verlor sie ihren Geruch, gab aber gleichwohl noch mit salpetersaurem Silber einen gelben explodirenden Niederschlag. Mit vollkommener Kenntnifs von Gay-Lussac's und Liebig's Untersuchung, hat Davy diese Säure untersucht, und bedeutend abweichende Resultate erhalten; er erklärt, er halte Gay-Lussac's und Liebig's Apparat für nicht so gut berechnet zur Erhaltung von genauen Resultaten, wie seinen eigenen. Mir aber will es scheinen, als müsse es ganz besonders verdienstvoll gewesen sein, mit einer solchen Anstalt, wie sie Davy anwendete, zu richtigen Resultaten zu gelangen. Auch fand er die Zusammensetzung der Knallsäure entsprechend der Formel $1\frac{1}{2}N+2C+\overset{\cdot}{H}+O$, zufolge dessen er die Meinung, dafs sie eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff sei, verwirft. Im knallsauren Silberoxyd fand er, diesem

*) Transactions of the Royal Dublin Society. 1829. In besonderem Abdruck vom Verfasser gefälligst mitgetheilt.

Atomgewicht gemäfs, 74 p.C. Silberoxyd, nämlich 3⅓ p.C. weniger, als alle Uebrigen. — Bei den Salzen werde ich auf seine Untersuchungen der Fulminate zurückkommen.

Eine von Davy angeführte Thatsache, die Aufmerksamkeit verdient, ist folgende: Eine Lösung von knallsaurem Zinkoxyd wurde in eine Flasche voll Chlorgas gegossen. Es fand sogleich Einwirkung statt, und es wurde ein ölartiger Körper, wie Chlorstickstoff, abgeschieden, der aber nicht explodirend war. Er war flüchtig, hatte einen scharfen, eignen Geruch, schmeckte süfs und zusammenziehend, wurde nicht von Wasser gelöst, und gab mit Ammoniak eine seifenartige Verbindung. Er röthete das Lackmuspapier nicht sogleich, bekam aber diese Eigenschaft nach kurzer Zeit.

Metalle. a) Electronegative Reduction von Chrom.

Liebig *) hat gezeigt, dafs aus Chromchlorür das Chrom durch Ammoniak reducirt werden kann. Bekanntlich verliert das Chlorür, nach dem Abdampfen zur Trockne und gelindem Erhitzen, sein Wasser, und wird pfirsichblüthroth, ohne sich zu sublimiren oder Salzsäure zu bilden. Man erhitzt es in einer Glaskugel und leitet Ammoniakgas hindurch; unter Bildung einer purpurrothen Flamme wird das Ammoniak theils zersetzt, theils verbindet es sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salmiak, der sich sublimirt, und das Chrom bleibt in Gestalt eines schwarzen oder chocoladefarbenen Pulvers zurück. Unter dem Polirstahl nimmt es Metallglanz an, und beim Erhitzen verbrennt es zu einem schwarzen Oxyd, von dem Liebig nicht sagt, ob es das gewöhnliche grüne ist, welches sich zuweilen schwarz zeigt.

Nach

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 110.

Grünes Chromoxyd.

Nach Liebig erhält man ein vorzüglich schön grünes Oxyd, wenn man das Chromchlorür in offnen Gefäfsen bis zum Glühen erhitzt. Die Ursache davon scheint der Zustand von Vertheilung zu sein, worin es sich befindet; denn das Chlorür, indem es sein Wasser verliert, bläht sich fast wie Alaun auf, und indem sich das Chrom oxydirt, geht vermuthlich nicht blofs Chlor, sondern ein flüchtiges Chromsuperchlorid fort, und hinterläfst das gebildete Oxyd um so poröser.

Schwefelchrom.

Wird das Chlorür in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so erhält man ein krystallinisches, glänzend schwarzes Schwefelchrom.

Selen, dessen Polarisationsvermögen.

Marx *) hat einige Versuche über das Verhalten des Selens zum Licht angestellt. Von dem Selen, welches Zinken hat bereiten lassen, und welches er ganz rein fand, konnte er keine so dünne Masse darstellen, dafs es durchsichtig wurde; aber er gofs geschmolzenes Selen auf eine Spiegelscheibe aus, von welcher es sich nach dem Erkalten leicht ablöste. Bei Untersuchung des Vermögens dieser Fläche, das Licht zurück zu werfen und zu polarisiren, fand er, dafs Selen in dieser Hinsicht den Schwefel übertrifft, und dem Diamant ziemlich nahe kommt.

Vanadin

Johnston **) hat ein neues Vorkommen des Vanadins aufgefunden, auf einer verlassenen Grube in Schottland, wovon das Weitere unten im mineralogischen Bericht. Er gibt an, das Vanadin auf die Weise reducirt erhalten zu haben, dafs er die gepulverte Säure mit Oel zu einem Teig angemacht und in einem Kohlentiegel einem 3stündigen Gebla-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 16.

**) Edinb. Journ. of Science. N. S. V. 318.

sefeuer ausgesetzt habe. Die erhaltene metal-
zende Masse hatte folgende Eigenschaften: ihre F
war weifs, mit einem Stich ins Rothe, wie Wi
sie besafs Zusammenhang, und war so hart,
sie kaum von der Feile angegriffen wurde
sich leicht zu einem grauen Pulver stofsen
Beim Erhitzen in der Luft liefs sie sich entzü
und beim Erhitzen in Sauerstoffgas verbrann
mit einer rothen Flamme und hinterliefs ein
blaues Oxyd von krystallinischer Textur. —
so dargestellte Vanadin möchte wohl kohlen
gewesen sein.

Reduction des Antimons aus Schwefelantimon.

Die von Duflos angegebene Methode, m
sches Antimon darzustellen (Jahresb. 1832, p.
Note), hat Liebig *) weniger vortheilhaft g
den, und gibt, nach ihm, kein reines Metall.
ser soll man das Antimon nach einer von
thier gegebenen Vorschrift erhalten können;
dieser werden 100 Th. Schwefelantimon, 5
60 Th. Hammerschlag, 45 Th. kohlensaures
und 10 Th. Kohle mit einander gemengt un
sammengeschmolzen, wodurch 69 Th. Antimo
halten werden. — Nach Duflos Methode e
Liebig nur 65 Th. arsenikhaltiges Antimon.
aber das nach Berthier's Methode erhaltene
tall wohl eisenfrei? Liebig gibt darüber nicht

Geruch des Antimondampfes.

Buchner und Herberger **) geben an,
die Dämpfe von Antimon, welches, nach der
Duflos angegebenen Methode, von Arsenik g
nigt worden ist, einen deutlichen knoblauchar
Geruch haben, und demzufolge erklären sie,
aber zuvor untersucht zu haben, ob das so be

---

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 19.

**) Buchner's Repertorium, XXXVIII. 391.

delte Antimon wirklich arsenikfrei gewesen ist, »dafs ein Knoblauchgeruch dem in der Luft schmelzenden Antimon eigenthümlich sei, ohne dafs er von Arsenik herrühre.« Ich habe dieses Verhalten untersucht; zwei auf verschiedenen Wegen gewonnene Proben, von denen ich die Vermuthung hatte, dafs sie arsenikfrei seien, wurden vor'm Löthrohr untersucht, und gaben einen schwachen, aber doch arsenikalischen Geruch. Nachdem aber ein Theil Antimon beim Versuche verflüchtigt worden war, konnte dieser Geruch nicht wieder hervorgerufen werden, war aber sogleich bemerkbar, sobald auf ein neues Antimonkorn geblasen wurde. Hieraus folgt also, dafs es schwerer ist, als man vermuthete, aus Antimon die letzten Spuren von Arsenik wegzunehmen, dafs aber alsdann *Antimon keinen Knoblauchgeruch gibt.*

Kermes.

Die Frage über die Zusammensetzung des Kermes, sollte, nach Allem was darüber gegen und für einen angenommenen Sauerstoffgehalt darin angeführt ist, entschieden sein. Brandes *) hat sie von Neuem vorgebracht, und sucht zu beweisen, dafs der Kermes eigentlich aus einer Verbindung von 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd und 6 At. Wasser besteht, worin jedoch öfters variirende Quantitäten von Kali und Natron enthalten seien. Wiewohl nicht zu läugnen ist, dafs zufolge mehrerer Bereitungsarten des Kermes eine Einmengung von Antimonoxydkali nicht vermieden werden kann, so kann doch nicht ernstlich behauptet werden, dafs Crocus und Kermes eine und dieselbe Verbindung seien, indem sich ersterer, beim Uebergiefsen mit Schwefelwasserstoff-Kalium, sogleich in Kermes ver-

*) Brandes Archiv, XXXVII. 257.

wandelt, dadurch, dafs das darin enthaltene Antimonoxyd zu Schwefelantimon wird. Brandes analytische Methode ist von der Art, dafs seine Resultate unmöglich für zuverlässig angenommen, und noch weniger als entscheidend bei einer streitigen Frage angeführt werden können. Die vorhandene Sauerstoff-Quantität hat er nicht direct nachgewiesen, sondern in jeder einzelnen Probe von Kermes hat er den Gehalt von Antimon, Schwefel, Alkali und Wasser besonders bestimmt, und angenommen, dafs der Verlust, der sich bei der Addition zeigte, Sauerstoff sei. Allein es ist klar, dafs je weniger gut eine solche Analyse bewerkstelligt wird, um so kräftiger das Resultat zu Gunsten für die Gegenwart des Sauerstoffs sprechen mufs.

Tellur. Cölreuter *) hat eine Darstellungsmethode des reinen Tellurs angegeben; man soll das Tellurerz in Königswasser auflösen, mit einem so geringen Zusatz von Salpetersäure, dafs kein grofser Ueberschufs in der Flüssigkeit bleibt, dieselbe dann zur Trockne verdunsten, das zurückbleibende Salz in Wasser lösen, filtriren, das Tellur auf Eisen niederschlagen, und den Niederschlag zum Regulus zusammenschmelzen. — Gewifs ist unter den früher angegebenen Verfahrungsweisen zur Darstellung des Tellurs keine, welche ein so unreines Product gibt, wie diese; denn aufser den durch Eisen fällbaren Metallen, welche mit dem Tellur in dessen Erz enthalten sein können, kommt nun auch noch Eisen von dem fällenden Metallstück hinzu. Das Tellur hat aufserdem die Eigenschaft, dafs Metalle, die für sich allein auf nassem Wege durch ein gewisses an-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831, II. 214.

deres Metall nicht gefällt werden, von diesem mit Tellur in Gestalt von Tellurmetallen fällbar sind.

Eine ausführliche Arbeit über das Tellur, die mich schon vor längerer Zeit beschäftigte, aber noch nicht so vollendet ist, daſs ich die mancherlei interessanten Resultate derselben schon hier mittheilen könnte, hat mich in die Nothwendigkeit versetzt, dieses Metall im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, wobei ich fand, daſs alle bisher in dieser Absicht vorgeschriebenen Wege kein vollkommen reines Tellur geben.

Das Tellurwismuth von Schemnitz in Ungarn, ist gegenwärtig das Mineral, welches mit den geringsten Kosten dieses interessante Metall liefert. Zu meinen Versuchen erhielt ich einen Vorrath davon durch die Freigebigkeit des Herrn Bergrathes Wehrle. Für diejenigen, welche sich daraus reines Tellur darstellen wollen, will ich hier die Methode angeben, die mir am vortheilhaftesten zu sein scheint. — Das Mineral wird gepulvert und durch Waschen von fremden oxydirten und erdigen Materien befreit (die man aber nicht wegwirft, da sie Telluroxyd enthalten); alsdann vermischt man das Pulver mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kali, und macht das Gemenge mit Baumöl zu einem steifen Teig an, den man in einen, mit einem Deckel wohl zu bedeckenden Tiegel legt. Er wird anfangs behutsam, und zuletzt bis zum vollen Rothglühen erhitzt; wenn sich zwischen den Deckelfugen keine Flammen mehr zeigen, nimmt man ihn aus dem Feuer und läſst ihn erkalten. Die erkaltete Masse ist ungeschmolzen, porös und dunkelbraun. Nachdem sie zu Pulver gerieben ist, wird sie in ein Filtrum gelegt, und darin mit gut ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgelaugt. Bei Anwendung der

von mir beschriebenen Waschflasche, so dafs das Filtrum von nachfliefsendem Wasser beständig voll erhalten wird, geht dieses Auslaugen um so vollständiger vor sich. Auf dem Filtrum bleibt eine dunkle pulverförmige Masse von Kohle und Wismuth, worin wenig Tellur mehr zurückgeblieben ist. Die ablaufende Flüssigkeit ist eine Auflösung von Tellurkalium in Wasser, ist anfangs tief, undurchsichtig purpurroth, und fängt bald an metallisches Tellur abzusetzen. Vermittelst eines Blaserohres bläst man Luft durch dieselbe, wobei sich das Kalium oxydirt und das Tellur sich niederschlägt. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt eine kleine Menge Schwefeltellur und Selentellur aufgelöst; sie können mit Salzsäure niedergeschlagen werden.

Das gefällte Metall wird mit kochend heifsem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen. Alsdann wird dasselbe in ein längliches Porzellangefäfs gelegt, welches man in ein Porzellanrohr einsetzt; in diesem wird es bis zum Glühen erhitzt, und während dessen ein Strom von Wasserstoffgas darüber geleitet. Das Tellur braucht zum Destilliren eine so starke Hitze, dafs es für sich nicht bei den gewöhnlichen Hitzgraden in einer Porzellanretorte destillirt werden kann; aber bei der eben genannten Vorrichtung verdampft es mit grofser Leichtigkeit, und sammelt sich in dem kälteren Theile der Röhre an; diese mufs ein klein wenig geneigt sein, damit das Metall von der Stelle, worauf es sich zuerst condensirt, abfliefse. In dem Porzellangefäfs bleibt ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, mit einem Gehalt von Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan, die alle

mit dem im Wasser aufgelösten Tellurkalium verbunden waren.

Aus dem Tellursilber erhält man nach dieser Methode nur eine ganz geringe Menge Tellur. Am vortheilhaftesten ist es hier, das Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, bei einer Temperatur, wobei das Chlortellur verflüchtigt wird, und das Chlorsilber zurückbleibt. Das Chlortellur condensirt sich in fester Form, und was davon dem überschüssigen Chlorgas mitfolgt, wird in Wasser aufgefangen. Die Lösung des Chlortellurs in Salzsäure wird mit schwefligsaurem Natron gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit Wasserstoffgas destillirt. Er kann Selen enthalten, wovon das meiste als ein rother Rauch mit dem Wasserstoffgas weggeht. Aber völlig selenfrei erhält man das Tellur auf diese Weise nicht, wenn man es nicht zuvor in Gestalt von Oxyd bis zum Schmelzen erhitzt hat, wobei die selenige Säure wegraucht.

b) Electropositive Metalle. Schwefelbarium und Schwefelstrontium.

Liebig *) hat gezeigt, dafs man bei der Reduction von schwefelsaurem Baryt oder schwefelsaurem Strontian zu Schwefelbarium oder Schwefelstrontium, gerade die Quantität von Kohlenpulver anwenden mufs, die erforderlich ist, um mit dem Sauerstoff der Base und der Säure Kohlenoxydgas hervorzubringen. Das Gemenge braucht nicht einmal in einem Tiegel erhitzt zu werden. Man vermischt 4 Th. Schwerspath oder 5 Th. schwefelsauren Strontian mit 1 Th. feinem Kohlenpulver, knetet das Gemenge mit Mehlkleister zusammen, und formt sie in Cylinder, welche gut getrocknet werden. Sollen diese gebrannt werden, so legt man

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 115.

zuerst eine Fuſs hohe Kohlenschicht in den Ofen, und darauf schichtenweise die Cylinder und Kohlen. Man setzt die Kohlen von oben her in Brand, und ist der ganze Ofen in volle Gluth gekommen, so verschlieſst man ihn und läſst ihn abkühlen. Nach 5 bis 6 Stunden können die Cylinder herausgenommen werden, und man findet sie durchgebrannt. Sie bestehen gewöhnlich aus Zweifach-Schwefelbarium oder -Strontium und freier Erde, die, bei noch stärkerer Hitze, in völliger Weiſsglühhitze reducirt wird, so daſs man bloſs Schwefelbarium erhält. Im ersteren Falle krystallisirt, wenn man das erhaltene Schwefelmetall mit Wasser auskocht, nach Liebig, beim Erkalten das Hydrat der Erde heraus. Duflos *) behauptete, daſs wenn man das so erhaltene Schwefelmetall mit überschüssigem Kalkerdehydrat koche, man Schwefelcalcium erhalte, welches sehr schwerlöslich ist, und Baryt- oder Strontianhydrat. Liebig schreibt dieſs der erwähnten unvollständigen Zersetzung zu. Wird das gut durchgeglühte Schwefelmetall in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt, so erhält man die Erde in einer für mehrere Anwendungen passenden Form, und eine Auflösung von Schwefelnatrium, welches letztere auf mannigfaltige Weise anwendbar ist. Kocht man es z. B. mit Schwefel, und fällt die Auflösung mit Schwefelsäure, so erhält man präcipitirten Schwefel. Kurz, diese Zersetzungsweise der natürlichen schwefelsauren Erdsalze vereint in sich gröſsere Vortheile, als die anderen Methoden.

Atomgewicht der Baryterde.

Auf Veranlassung der vorhergegangenen Streitigkeiten, über die Richtigkeit seiner Analyse des

*) Brandes Archiv, XXXVI. 277.

Chlorbariums (Vergl. Jahresbericht 1831, p. 141.), hat Thomson *) dasselbe erneuerten Untersuchungen unterworfen; er findet diese Analyse fehlerhaft, und berechnet nun demzufolge das Atomgewicht der Baryterde zu 950, statt zu 975, wie er es früher gefunden hatte. Diese Aenderung, die nun wenig von dem von mir bestimmten Atomgewicht 956 **) abweicht, scheint beim ersten Blick von geringer Bedeutung; allein wenn man sich erinnert, dafs Thomson's neue Bestimmungsweise der Atomgewichte, in vorher gemachten Abwägungen zusammengesetzter Körper und ihrer geraden Zersetzung nach seinen Atomzahlen, ohne in der Flüssigkeit etwas übrig zu lassen, bestand, so folgt hieraus, dafs nicht allein alle Atomgewichte, die er auf diese Weise direct bestätigte durch Fällung mit Chlorbarium, oder die mit dessen Atomgewicht eintrafen, z. B. Schwefel, Schwefelsäure, Chlor, Kalium, Natrium u. a., sondern auch alle von diesen abgeleiteten, in der einen Ableitung von der anderen, fehlerhaft sein müssen, so oft die von Thomson als Beweis der Richtigkeit seiner Atomgewichte angegebene gerade Zersetzung statt fand. Daraus geht folglich hervor, dafs kaum ein einziges von Thomson bestimmtes Atomgewicht so annähernd richtig sein kann, als man gegenwärtig fordern darf. Gewifs war diefs schon vorher bekannt, allein erst jetzt ist es durch einen Beweis erwiesen, den Thomson selbst anerkennt.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 392.

**) Thomson nimmt an, dafs sich alle Atomgewichte mit 00, 25, 50 oder 75 endigen müssen. Darum konnte er nicht bei dieser Zahl stehen bleiben.

Manganoxydul.

Liebig und Wöhler *) geben zur Bereitung eines Manganoxyduls, welches sich an der Luft unverändert erhält, folgende Methode an: Man vermischt geschmolzenes Manganchlorür mit Salmiak und kohlensaurem Natron, und schmilzt das Gemenge in Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak beabsichtigt man die Antheile von Oxydul, die sich anfangs oxydirt haben könnten, wieder zu reduciren. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser bleibt ein grüngraues Manganoxydul zurück, welches sich nicht an der Luft oxydirt, wie es mit dem durch Wasserstoffgas reducirten der Fall ist.

Eisen.

Meyer **) hat durch Versuche gezeigt, daſs Eisen, wenn es in leitender Verbindung mit Zink erhalten wird, sowohl in feuchter Luft als im Wasser von Rost befreit bleibt, so lange die Oberfläche des Zinks rein erhalten wird, und diese ungefähr $\frac{1}{20}$ von der des Eisens beträgt. Es scheint dieſs von groſser Anwendbarkeit für Gewehre und theurere Eisen-Geräthschaften werden zu können, indem man das Zink in Gestalt von Zierrathen leicht darauf anbringen könnte. Zinn dagegen trägt dazu bei, die Neigung des Eisens zum Rosten zu vermehren. Als sichere Mittel gegen das Rosten der Oberfläche von Eisen, empfiehlt Meyer das Einpacken in gut ausgeglühtes Kohlenpulver, oder das Bestreichen mit Leinölfirniſs, mit oder ohne aufgelösten Copal. Alles Andere schütze nur für kürzere oder längere Zeit.

Eisenoxyd-Oxydul.

Durch Glühen von kohlensaurem Natron mit Eisenchlorür, welches durch Erhitzen von Eisen in einen Strom von Salzsäuregas, in Gestalt weiſser,

*) Poggend. Annalen, XXI. 564.

**) Pharmac. Centralblatt, II. 816. 860.

talkartiger Krystallschuppen dargestellt worden war, erhielten Liebig und Wöhler *), beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, durch dessen Untersuchung sich auswies, dafs es Eisenoxyd-Oxydul ($\dot{F}e + \ddot{F}e$) war. Es löste sich in Salzsäure, wurde daraus durch Alkali, selbst durch Ammoniak, wieder schwarz gefällt, und oxydirte sich nicht zu Eisenoxydhydrat, als es ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach dem Trocknen bildete es eine schwarzbraune Masse mit glasigem Bruch, welche beim Erhitzen Wasser verlor und wieder schwarz wurde. Es war also Eisenoxyd-Oxydulhydrat. Es wäre von grofsem Interesse gewesen, zu erfahren, in welcher Proportion das Wasser darin enthalten ist. Dieses Oxyd ist sehr stark magnetisch; selbst das durch Ammoniak gefällte, noch in der Flüssigkeit schwebende Hydrat ist so magnetisch, dafs es sich um einen in dieselbe gesenkten Magnetstab ansammelt und ihn dick bekleidet. Das weifse Eisenoxydulhydrat dagegen besitzt nicht die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden. — Natürliches Eisenoxydoxydul (Magneteisenkrystall) in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischem Ammoniak gefällt, verhielt sich wie das obige, künstlich dargestellte.

Liebig und Wöhler sagen, dafs das schwarze Oxyd, in welches das weifse Eisenoxydulhydrat durch Kochen verwandelt wird, das obige Oxyd-Oxydul sei. Diefs mag in dem Falle richtig sein, wenn das Kochen bei Zutritt der Luft geschieht; allein ich habe schon vor längerer Zeit an einem anderen Orte **) gezeigt, dafs das weifse Oxydulhy-

*) Poggend. Annal. XXI. 582.

**) Schweigger's Journal, XXII. 334.

drat beim Kochen sein Wasser verliert und schwarz wird, selbst wenn aller Luftzutritt abgehalten ist, und ohne daſs sich eine Spur von Wasserstoffgas entwickelt.

Krystallisirtes Eisenoxyd.

Haldat *) gibt an, daſs wenn man Wasserdämpfe einige längere Zeit über glühendes Eisen, namentlich schmale Blechstreifen oder ausgeplattete dickere Drathenden, streichen läſst, man darauf Krystalle von gebildetem Oxyd von 2 bis 3 Millimeter Länge erhalten kann. Wie Haldat findet, haben diese Krystalle ganz dieselbe Form, wie der krystallisirte Eisenglanz von Elba, — eine Beobachtung, die wohl zu voreilig sein möchte, da der letztere Eisenoxyd, und das durch Wasserdämpfe gebildete Oxyd Eisenoxyd-Oxydul ist.

Zinkoxyd.

Ferner fand Haldat, daſs wenn man in einer passenden Vorrichtung und bei mäſsiger Hitze über geschmolzenes Zink Wasserdämpfe leitet, man ebenfalls krystallisirtes Zinkoxyd erhalte. Ein Theil bildet eine unbestimmt abgerundete Masse, ein anderer aber Blätter, die mit rhomboëdrischen, honiggelben, fast durchsichtigen Krystallen bedeckt sind.

Nickel, kein edles Metall.

Bekanntlich hat Richter angegeben, daſs das Nickeloxyd, ohne Zusatz von brennbaren Substanzen, im Porzellanofenfeuer reducirt werden kann. L. Gmelin erklärte diese Reduction als eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases, welches bei der hohen Temperatur die Tiegel durchdringe. Die Richtigkeit dieser letzteren Erklärung ist von Liebig und Wöhler bewiesen worden **). Es wurden gleiche Mengen Nickeloxyd, von derselben Bereitung und Reinheit, in zwei Tiegeln an derselben

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 71.

**) Poggend. Annal. XXI. 584.

Stelle im Porzellanofen dem heftigsten Feuer desselben ausgesetzt. Der eine Tiegel war nur lose bedeckt; der zweite dagegen war inwendig und auswendig mit einem in starker Hitze verglasenden Ueberzug bestrichen, und nicht allein mit einem ebenfalls so luftdicht gemachten kleineren Tiegel bedeckt und wohl verklebt, sondern auch noch in einen gröfseren, ebenfalls bedeckten und verklebten Tiegel gesetzt, und der Zwischenraum zwischen beiden mit feinem Sand ausgefüllt. Als diese Tiegel nach beendigtem Brand aus dem Ofen kamen, fand sich in dem nicht verklebten ein weifser, geschmeidiger Nickelregulus von fast 5 Grammen Gewicht. Im verschlossenen Tiegel dagegen war nur geschmolzenes Oxyd enthalten, worin nur einige wenige, wie kleine Stecknadelknöpfe grofse Metallkügelchen safsen, deren Reduction hier nur beweist, dafs es nicht möglich sei, einen Thontiegel bei einem so starken und so lange anhaltenden Feuer für Gase vollkommen undurchdringlich zu machen.

Wismuthoxyd, schwarzes.

Simon *) hat ein schwarzes Wismuthoxyd beschrieben, welches auf folgende Weise erhalten werden soll: eine an beiden Enden offene weite Glasröhre wird unten mit nasser Ochsenblase zugebunden, zu $\frac{2}{3}$ mit einer Auflösung von Wismuth in Salpetersäure angefüllt und in ein Glasgefäfs gestellt, welches eine Salmiak-Auflösung enthält. Ein Bogen aus einem Zink- und einem Kupferblechstreifen, die beide in der Mitte zusammengelöthet oder blofs mit einander in Berührung gehalten sind, wird nun in den Apparat eingesenkt, in der Art, dafs das Kupfer in die Wismuthlösung, und das Zink in die Salmiaklösung zu stehen kommt. Nach 24 Stun-

*) Trommsdorff's Journal der Pharmacie, 22. 1. 20.

den findet man das Kupfer mit einer schw
leicht abfallenden Masse bedeckt, die sich
Schlämmen mit Wasser in Metallflitter und
kohlschwarzes Pulver scheiden läfst. Dieses
ist das angebliche Oxyd. Von verdünnter Sal
säure wird es ohne Gasentwickelung aufgelö
dem es in gewöhnliches Oxyd und in Metall
ches als ein graues Pulver ungelöst bleibt,
wird. Wären diese Beobachtungen ganz zu
sig, so wäre dieses Pulver die niedrigere O
tionsstufe dès Wismuths, die sich auf tro
Wege so leicht bildet, wenn man Wismu
im Reductionsfeuer mit phosphorsaurem Am
Natron behandelt. Allein diese Angaben be
zur Bestätigung erneuerter Versuche.

Zinn, dessen Löslichkeit in Salzauflösungen.

Lindes *) hat untersucht, welche Sal
gen beim Kochen zinnerne Kessel angreifen.
diesen Versuchen wird Zinn reichlich aufgelöst,
Fällung von Zinnoxyd, von Alaun, Salmiak un
rem schwefelsaurem Kali; ohne aufgelöst zu w
aber mit Absetzung von Oxyd, wird Zinn oxyd
Chlorbarium, Chlorcalcium, neutralem und zw
kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, schwef
rem Natron, schwefelsaurer Talkerde, Kochsalz,
saurem Ammoniak-Kali und Borax-Weinstein.
wohl Auflösung als Absetzung von Zinnoxyd
statt in zweifach weinsaurem Kali, in weinsaurem
Natron und in salpetersaurem Natron, welches
Chlor (ist wohl etwas Kochsalz gemeint?) en
Dagegen wird das Zinn nicht angegriffen vom
rax, essigsaurem Kali, Salpeter, weinsaurem Kali
sigsaurem und phosphorsaurem Natron. Salze,

*) Pharmac. Centralblatt, II. 727.

che aus solchen zinnhaltigen Lösungen anschiefsen, werden jedoch zinnfrei.

Phosphorkupfer, auf nassem Wege.

Buff *) hat das streitige Verhalten von Phosphorwasserstoffgas zu Kupfersalzen von Neuem geprüft. H. Rose hatte gefunden, dafs nur Kupfer gefällt werde; Buff dagegen hatte früher Phosphorkupfer erhalten. Bei seinen erneuerten Versuchen fand er nun unter dem gefällten schwarzen Pulver von Phosphorkupfer deutliche Flitter von metallischem Kupfer. Bei weiteren Versuchen hierüber ergab es sich, dafs die in der Flüssigkeit enthaltene atmosphärische Luft Phosphor oxydirt, so dafs Kupfer in kleinen krystallinischen Flittern abgeschieden wird. Wird die Kupferlösung zuvor gekocht, so erhält man kein metallisches Kupfer, und durch Waschen mit kochendem Wasser kann seine Bildung grofsentheils verhindert werden. Von concentrirter Salzsäure wird das Phosphorkupfer, unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, und von concentrirter Schwefelsäure mit Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Die verdünnten Säuren wirken nicht darauf.

Kupferoxydul.

Eine neue Methode, Kupferoxydul darzustellen, ist von Liebig und Wöhler **) angegeben worden. Man erhitzt Kupferchlorid in einer Retorte, bis sich kein Chlorgas mehr entwickelt; das geschmolzene Chlorür wird alsdann gepulvert und mit überschüssigem kohlensauren Natron (z. B. 10 Th. Chlorür und 6 Th. wasserfreies kohlensaures Natron) vermischt und in einem bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten löst man das Salz in Wasser auf, wobei das Oxydul

*) Poggend. Annal. XXII. 253.

**) A. a. O. XXI. 581.

als ein schön rothes Pulver zurückbleibt, welches man auswäscht und trocknet. Setzt man dem obigen Gemenge Salmiak zu, so erhält man metallisches Kupfer, welches beim Auflösen des Salzes in Gestalt einer sehr lockeren, schwammigen Masse zurückbleibt.

Eine wohlfeilere Bereitungsweise des Kupferoxyduls ist mir von Almroth mündlich mitgetheilt worden. Man sammelt Glühspahn von Kupferscheiben, oder bereitet solchen absichtlich im Muffelofen, und behandelt ihn in der Wärme mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst, und das Oxydul, welches die gröfste Menge ausmacht, zurückläfst. Dünne Flitter davon sind durchsichtig.

Silberamalgam.

Hünefeld *) hat ein krystallisirtes Amalgam beschrieben, welches sich bei Gelegenheit der Darstellung eines Dianenbaums gebildet hatte, nachdem dieser nämlich heruntergefallen war und sich im Quecksilber aufgelöst hatte. Es bestand aus 4seitigen Prismen, die unter rechten Winkeln mit einander verbunden waren. Nach einer Analyse von Dolle bestehen diese Krystalle aus 68,33 Th. Silber, und 31,67 Quecksilber, $=Ag^2 Hg$. Herr Hünefeld hatte die Güte, mir einige dieser Krystalle zu schicken. 0,536 Grm. hinterliefsen, nach dem Abrauchen des Quecksilbers und Glühen des Silbers, 0,142 Grm. Silber. Dieses Verhältnifs stimmt mit $3Hg+Ag$ überein; allein da diese Krystalle, ungeachtet mittelst des Microscops kein Quecksilber darauf sichtbar war, eine gewisse Weichheit besafsen und sich zusammendrücken liefsen, so enthielten sie bestimmt einen Ueberschufs von anhängen-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 125.

gendem Quecksilber, und können demnach als die gewöhnliche krystallisirte Verbindung dieser Metalle von $Hg^2 Ag$ betrachtet werden. Die analytische Angabe nach Dolle's Versuch gründet sich dann entweder auf einen Schreibfehler, indem das Zeichen des einen Metalls an die Stelle des anderen gesetzt wurde, oder darauf, daſs das Silber nicht hinlänglich ausgeglüht worden ist.

Zinnober auf nassem Wege.

Nach Döbereiner's *) Angabe, ist auf nassem Wege Zinnober leicht zu bereiten, wenn man Quecksilber mit einer lauwarmen Auflösung von Hepar (KS^5) in Wasser vermischt und mittelst eines Pistills beständig zusammenreibt. Bei 1 Pfund Quecksilber braucht das Reiben nicht über 1 bis 1½ Stunde lang fortgesetzt zu werden. Das entstandene, noch nicht schöne Schwefelquecksilber wird von der Heparlösung geschieden, und dann bei + 40° bis 50° mit einer verdünnten Lösung von kaustischem Kali so lange gerieben, bis es eine brennend rothe Farbe angenommen hat. Die abgegossene Heparlösung enthält Quecksilber aufgelöst, welches sich durch neue Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefel als Schwefelquecksilber abscheidet (vergl. Jahresber. 1831, p. 115), worauf die Flüssigkeit von Neuem zur Zinnober-Bereitung anwendbar ist.

Platinschwamm.

Böttger **) hat gezeigt, daſs derjenige Umstand, welcher vor anderen dem Platinschwamm das Zündungsvermögen bei den bekannten Döbereiner'schen Wasserstoffgaslampen benimmt, in einem Ammoniakgehalt der Luft besteht, weshalb auch in Laboratorien und in Zimmern, worin sich mehrere Menschen aufhalten, der Platinschwamm schneller

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 380.

**) A. a. O. III. 370.

als sonst sein Zündungsvermögen für das Wasserstoffgas verliert. Döbereiner schlägt vor, denselben mit feinem Pulver von Iridium zu bepudern, welches das Zündungsvermögen besser behält.

Iridiumschwamm.

Auch ist Döbereiner *) überhaupt der Meinung, daſs zur Anzündung des Wasserstoffgases der Iridiumschwamm mit gröſserer Sicherheit angewendet werde, als der Platinschwamm, und er fand, daſs eine Lösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd in Alkohol, die zur Zersetzung in den Sonnenschein gestellt wurde, ein Iridiumpulver absetzte, welches mit weit gröſserer Kraft als das entsprechende Platinpulver in Berührung mit Alkohol glühend wurde, oder denselben, beim Uebergieſsen, in Essig verwandelte. Dagegen war das im Kochen aus der Iridiumlösung gefällte Pulver weit schwächer.

Goldpurpur.

Ein Ungenannter **) hat zu zeigen gesucht, daſs der Goldpurpur nicht ein Gemenge von fein zertheiltem metallischen Gold und einer ungefärbten Substanz sei (vergl. Jahresb. 1832, p. 117.). Er vermischte Auflösungen von Antimon und Wismuth zuerst mit einem Eisenoxydulsalz, und setzte darauf das Gemische zu einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid. Dadurch erfolgte die Reduction des Goldes und Fällung desselben mit Antimon- oder Wismuthoxyd, aber es entstand kein Purpur. Eben so wenig entstand derselbe, als statt dieser Oxyde Thonerdehydrat genommen wurde. Es war zu erkennen, daſs der Niederschlag reducirtes Gold enthielt, aber eine Purpurfarbe nahm er nicht an. Als aber grobes Pulver von Marmor mit einer Lösung von Goldchlorid befeuchtet und dem Tageslicht aus-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 465.

**) Journ. de Pharm. XVII. 221.



...tzt wurde, so blieb es gelb; im Sonnenschein ...gen wurde es purpurfarben, und im Glühen be... es die Farbe eines Gemenges von metallischem ...d mit Kalkpulver. Aus allen diesen Umständen ...t er den Schlufs, dafs die Purpurfarbe einen ...nd chemischer Verbindung bezeichne, und nimmt ...gsweise an, dafs diese Verbindung oxydirtes ...l enthalte.

Salze. Salpetrigsaure Salze.

Die Verbindungen, welche durch Glühen sal...saurer Salze entstehen, waren bisher noch we...untersucht und unrichtig gekannt. Deimann, ...her zeigte, dafs der Salpeter beim Glühen Sauer...gas giebt, und dafs man aus dem rückständigen ..., durch Auflösen und Krystallisiren, krystallisir... ...lpetrigsaures Kali und eine nicht weiter kry...irbare Mutterlauge von alkalischem Geschmack, ...mit Schwefelsäure Stickoxydgas entwickelt, er...schlofs hieraus, dafs diese Mutterlauge eine Ver...ng von Stickoxyd mit Kali enthalte. Wie es ...hiermit verhalte, ist im Augenblick noch nicht ...macht; so viel aber ist gewifs, dafs der aus ...Entwickelung von Stickoxydgas hergenommene ...eis nicht zuverlässig ist, indem freie salpetrige ...e vom Wasser in Stickoxydgas und Salpeter... ...e zerlegt wird. Im Jahresbericht 1830, p. 152., ...e ich einige von Hefs angestellte Versuche, ...oxydsalze hervorzubringen, an, wobei ich je... ...auf die grofse Wahrscheinlichkeit hinwies, dafs ...diese Verbindungen nichts anderes als salpetrig...e Salze seien. Nachher hat Fischer*) auf ...Klasse von Verbindungen aufmerksam gemacht, ...n er zeigte, dafs vor anderen Basen das Silber...d damit ein in kaltem Wasser schwerlösliches

*) Poggend. Annalen, XXI. 160.

Salz bilde, welches leicht rein und krystallisirt zu erhalten sei, so wie, daſs die alkalischen Salze mit den Metalloxydsalzen begierig Doppelsalze bilden. Diese Angaben haben eine Untersuchung von Mitscherlich veranlaſst, aus deren, in seinem Lehrbuch der Chemie, p. 342., summarisch angegebenen Resultat Folgendes hergeleitet werden kann: Wird salpetersaures Kali geglüht, so geht Sauerstoffgas weg, und das Salz verwandelt sich in salpetrigsaures Kali. Wird die Hitze noch länger fortgesetzt, so geht zuletzt ein Theil der salpetrigen Säure weg und es bleibt freies Alkali zurück. Darum läſst sich nicht aus dem Gewichtsverlust die Zusammensetzung des Rückstandes ableiten; denn zu Ende der Operation ist in dem Entweichenden auch Stickgas enthalten. Man hat also keine Ursache, die Bildung eines Stickoxyd-Kali's auf diesem Wege zu vermuthen. Das salpetrigsaure Salz wird am besten erhalten, wenn man in einem heſsischen Tiegel das leichter zersetzbare salpetersaure Natron schmilzt, bis eine herausgenommene, in Wasser aufgelöste Probe, mit salpetersaurem Silberoxyd nicht einen rein weiſsen, sondern einen bräunlichen Niederschlag gibt, worauf man das Salz aus dem Feuer nimmt. Der weiſse Niederschlag, den Fischer für Stickoxyd-Silberoxyd hielt, ist salpetrigsaures Silberoxyd, nach einer von Mitscherlich vorgenommenen, sehr genauen Analyse. Der braune Niederschlag enthält freies Silberoxyd, dadurch entstanden, daſs nun eine Portion salpetrigsaures Salz zersetzt und in freies Alkali verwandelt ist, zum Beweise der beendigten Zersetzung der Salpetersäure. Man löst das Salz, welches noch salpetersaures Natron enthält, in Wasser auf, und fällt es mit salpetersaurem Silberoxyd. Hierdurch fällt salpetrigsaures Silberoxyd, gemengt

mit etwas Silberoxyd, nieder, welches man abfiltrirt. Dieses Salz bedarf 120 Th. Wassers zur Auflösung; durch Auflösen in kochendem Wasser trennt man es vom Silberoxyd; beim Erkalten der Auflösung krystallisirt es. Dieses Salz ist farblos. Wird es mit aufgelösten Chlormetallen zusammengerieben, so erhält man Chlorsilber und salpetrigsaure Salze. Die salpetrigsauren Salze von Natron, Baryterde und Strontianerde können leicht krystallisirt erhalten werden, und verändern sich nicht in der Luft. Die Salze von Kali, Kalkerde und Manganoxydul sind zerfliefslich. Das Kalisalz gibt mit den meisten salpetrigsauren Metallsalzen Doppelsalze.

Bei den salpetrigsauren Salzen kann noch bemerkt werden, dafs sie wahrscheinlich zwei isomerische Modificationen haben, von denen die eine dunkelgelb ist; so fand ich wenigstens mehrere der Salze, die nach der von mir, schon vor vielen Jahren angegebenen Methode erhalten werden, nämlich durch Kochen von metallischem Blei mit salpetersaurem Bleioxyd, und Sättigung des basischen salpetrigsauren Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird dabei dunkelgelb und gibt gelbe Krystalle von salpetrigsaurem Bleioxyd.

Ueberchlorsaure Salze.

Serullas *) hat die überchlorsauren (oxychlorsauren) Salze untersucht. Diese Salze haben die Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu detoniren, und ein mit ihrer Auflösung getränktes und wieder getrocknetes Papier verbrennt beim Erhitzen mit Explosion. Besonders heftig ist diefs beim Silbersalz, welches dazu einer Temperatur von nur +195° bis 200° bedarf. Die meisten sind zerfliefslich. Unter den untersuchten erhalten sich nur die Salze

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLVI. 302.

von Kali, Ammoniak, Eisenoxydul, Bleioxyd und Quecksilberoxydul in trockner Form. Die zerfliefslichen sind in Alkohol, selbst in ganz concentrirtem löslich. Aus dieser Lösung können sie beim Verdunsten an einer warmen Stelle krystallisirt erhalten werden; die Krystalle ziehen aber in der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Die überchlorsauren Salze können dadurch mit Leichtigkeit von den chlorsauren unterschieden werden, dafs die letzteren sich mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gelb färben, was mit ersteren nicht der Fall ist.

Man erhält die überchlorsauren Salze auf dreierlei Weise; entweder löst man die Basis in Ueberchlorsäure auf, oder man fällt ein Chlorür mit einer Lösung von überchlorsaurem Silberoxyd, oder ein schwefelsaures Salz mit einer Lösung von überchlorsaurer Baryterde.

Das *Kalisalz* ist im kalten Wasser schwerlöslich, und braucht bei + 15° 65 Th. davon. Der Grad seiner Löslichkeit in kochendem Wasser ist nicht untersucht; in starkem Alkohol ist es unlöslich. Die Ueberchlorsäure fällt überchlorsaures Kali aus allen Kalisalzen, aus schwefelsaurem, saurem weinsauren Kali (selbst aus dessen gesättigter Lösung in kaltem Wasser), aus Alaun etc. Dagegen zersetzt nicht die Weinsäure das überchlorsaure Kali. Dieses Salz wird erhalten durch Schmelzen von chlorsaurem Kali bis zu einem gewissen Grade, wie schon bei der Bereitung der Ueberchlorsäure, p. 88., erwähnt wurde. Das *Natronsalz* ist zerfliefslich und selbst in wasserfreiem Alkohol löslich. Beim Verdunsten der Alkohol-Lösung bleibt es in durchsichtigen Blättern zurück. Das *Lithionsalz* ist ebenfalls zerfliefslich und in Alkohol löslich. Enthielt das Lithion Kali, so bleibt das Kalisalz im Alkohol

ungelöst. Die Alkohol-Lösung krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Diese Krystalle sind völlig neutral, wiewohl die Lösung beim Abdampfen die Eigenschaft erhält, sauer zu reagiren. Es ist in 5 Th. Wassers löslich, und auch etwas löslich in Alkohol. Aus einer Lösung dieses Salzes, zu welcher man concentrirte Ueberchlorsäure mischt, wird sogleich ein Theil der neutralen Verbindung gefällt, die in der sauren Flüssigkeit weniger leicht löslich ist. *Baryt-*, *Strontian-*, *Kalk-*, *Talk-* und *Thonerde-Salz* sind zerfliefslich; die vier ersteren krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme in langen Prismen. Das *Eisenoxydulsalz* krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die sich nach längerer Einwirkung der Luft gelb beschlagen. Ihre Lösung oxydirt sich in der Luft, und setzt ein gelbes basisches Oxydsalz ab. *Manganoxydul-*, *Zink-* und *Kadmiumsalz* krystallisiren beim Verdunsten in der Wärme, und sind in der Luft zerfliefslich. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme in grofsen, blauen und regelmäfsigen Krystallen, die in der Luft zerfliefsen. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt in einer Masse prismatischer Nadeln; es zerfliefst nicht, ist in einer gleichen Menge Wassers löslich, und hat einen schwach süfsen, dabei aber besonders scharf zusammenziehenden Geschmack. Das *Quecksilberoxydulsalz* krystallisirt in Nadeln, die sich in einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt vereinigen; es zerfliefst nicht. Das *Quecksilberoxydsalz* kann beim Verdunsten in der Wärme in farblosen, rechtwinkligen Prismen krystallisirt erhalten werden. Es zerfliefst in der Luft; von Alkohol wird es partiell zersetzt, indem sich eine weifse,

flockige Substanz abscheidet, die, gesammelt, einen Stich in's Rothe zeigt, und die, nach Serullas, Quecksilberoxyd, wahrscheinlich jedoch eine Säure enthaltend, sein soll. Die Lösung enthält ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulsalz. Das *Silberoxydsalz* krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem weifsen, in der Luft schnell zerfliefsenden, und in wasserfreiem Alkohol löslichen Salz ein. Die wäfsrige Lösung wird im Sonnenlicht braun. Das trockne Salz kann ohne Zersetzung geschmolzen werden; aber bei einer gewissen Temperatur unter der Glühhitze wird es auf einmal in Chlorsilber verwandelt.

Bromsaure Salze.

Löwig *) hat einige bromsaure Salze beschrieben. *Bromsaures Kali* erhält man in grofsen Krystallen angeschossen, wenn man seine wäfsrige Lösung freiwillig verdunsten läfst. Es bildet 4- und 6seitige Tafeln, auch Würfel mit abgestumpften Kanten. *Bromsaures Natron* kann mit und ohne Krystallwasser krystallisirt erhalten werden. Das erstere entsteht beim Krystallisiren unter +4°. Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne jedoch zu zerfallen. Ohne Wasser krystallisirt das Salz über +4°, in Krystallen, die mit dem bromsauren Kali isomorph sind. Dieses Salz ist im Wasser sehr leicht löslich. Bromsaure *Strontianerde* krystallisirt in 4seitigen, langen Nadeln, die in der Luft verwittern, ohne zu zerfallen. In Wasser leicht löslich.

Knallsaure Salze.

Wie ich schon, p. 93., bei der Knallsäure erwähnte, hat Edmund Davy die knallsauren Salze untersucht. Ich werde hier das Wesentlichste seiner Resultate anführen. Die knallsauren Salze ha-

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 6.

ben einen süfsen oder süfslichen, mehr oder weniger zusammenziehenden Geschmack. Der gröfsere Theil ist in Wasser löslich, wiewohl einige, einmal krystallisirt, in kaltem Wasser schwerlöslich oder fast unlöslich sind. Ihre Auflösungen werden von salpetersaurem Silber gefällt. In trockner Form explodiren sie zwischen +175° und 230°. Die Auflösungen mehrerer knallsaurer Salze werden durch Einflufs der Luft und beim Abdampfen gelb, so z. B. die von Zinkoxyd, Baryterde und Strontianerde. Diese Farbenveränderung scheint mit einer Veränderung der Zusammensetzung der Salze zusammenzuhängen. Einige von ihnen explodiren, wenn sie mit Chlorgas in Berührung kommen, so z. B. das Silber-, Blei- und Quecksilbersalz.

Davy stellt die knallsauren Salze auf folgende Art dar: 50 Gran Knallquecksilber werden mit 3 Unzen Wasser und 100 Gran Zinkfeilspähnen in einer verkorkten und damit fast angefüllten Flasche vermischt; das Gemenge, welches sich erwärmt, mufs in den ersten 15 Minuten von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Nach beendigter Einwirkung erhält man eine farblose Auflösung von knallsaurem Zinkoxyd, ohne Spur von Quecksilbergehalt, und ein Zinkamalgam. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird, zur Ausfällung des Zinkoxyds, mit fein geriebenem krystallisirten Baryterdehydrat gemengt, unter Vermeidung eines zu grofsen Ueberschusses desselben, weil vom Barytwasser Zinkoxyd aufgelöst wird, in welchem Falle diese Auflösung durch Zusatz von noch mehr knallsaurem Zinkoxyd zersetzt werden müfste. Indem man das so erhaltene aufgelöste Barytsalz genau mit einem schwefelsauren Salz zersetzt, erhält man schwefelsaure Baryterde, und die Basis des schwefelsauren Salzes mit Knallsäure ver-

bunden, welches Salz man dann durch Abdampfung trocken erhält.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen, farblosen, geraden rhombischen Prismen, die bei gelindem Erhitzen gelb werden. Es schmeckt süfs und zusammenziehend, färbt Curcumäpapier braun, zerfliefst in der Luft, ist in Alkohol unlöslich, und scheint beim Aufbewahren nicht bedeutend verändert zu werden. Es explodirt mit starkem Knall und einer blassen, röthlichen Flamme, sowohl durch Erhitzen, als durch Reiben, Stofs oder Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Natronsalz* gleicht dem Kalisalz. Es krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, und verwittert in der Luft. Es scheint auch in Alkohol löslich zu sein; es explodirt wie das Kalisalz. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt beim Verdunsten in der Wärme aus einer syrupdicken Auflösung, welche dabei gelb wird und gesteht. Es wird in der Luft feucht, zersetzt sich aber nicht bei längerer Aufbewahrung, reagirt alkalisch, und explodirt wie das vorhergehende, aber mit einer gelben Flamme. Das *Barytsalz* krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in Nadeln oder in 4seitigen, platten, durchsichtigen und glänzenden Prismen, welche in der Luft allmälig gelb werden. Es reagirt alkalisch, löst sich in Alkohol, und explodirt unter diesen Umständen wie das Kalisalz. Das *Strontianerdesalz* wurde durch Zersetzung des Zinksalzes mit Strontianerdehydrat erhalten. Es krystallisirt in ganz kleinen, durchsichtigen Nadeln, welche, selbst nach völliger Abdampfung, ihre Durchsichtigkeit behalten. Es verhält sich im Uebrigen wie das Barytsalz. Das *Kalksalz* wurde aus dem Zinksalz mit Kalkwasser erhalten; krystallisirt in so kleinen Krystallen, dafs sich ihre

Form nicht bestimmen liefs; in der Luft wird es feucht, und in der Wärme gelb. In Wasser schwerlöslich; die Lösung reagirt alkalisch, und die Krystalle explodiren wie die vorhergehenden Salze. Das *Talkerdesalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen, flachen, 4seitigen Prismen. Es ist undurchsichtig, reagirt nicht alkalisch, ist in Wasser leicht löslich, eben so löslich in Alkohol. Es explodirt durch Erhitzen, Stofs, Reiben, aber nicht mit concentrirter Schwefelsäure. Das *Thonerdesalz* wird beim Abdampfen gelb, und hinterläfst eine gelbe, unvollkommen krystallisirte Masse, die weder sauer noch alkalisch reagirt, und sowohl durch Stofs als Erwärmen schwach explodirt. In Wasser leicht löslich. Das *Manganoxydulsalz* läfst sich zur Syrupsdicke abdampfen, ohne Zeichen von Krystallisation, und trocknet zuletzt zu einer zähen, sowohl durch Stofs als durch Erhitzen leicht explodirenden Masse ein. Das *Zinksalz* wird in zweierlei Zuständen erhalten, nämlich als farbloses und als gelbes Salz. Das *weifse* Salz erhält man, wenn man die durch Zersetzung von Knallquecksilber mit Zink entstandene farblose Auflösung freiwillig verdunsten läfst. Sie wird zwar dabei etwas gelb und setzt ein gelbes Pulver ab, aber neben diesem bilden sich dünne, farblose, rhomboidale Tafeln, von denen sich mit Wasser das gelbe Pulver abspühlen läfst. Diese Tafeln sind geschmacklos und in Wasser unlöslich. Sie explodiren mit der äufsersten Heftigkeit schon bei +195°, eben so durch Stofs und Reiben. Auch concentrirte Schwefelsäure veranlafst die Explosion, wenn eine Masse vom Salz damit berührt wird, nicht aber wenn man das Pulver in die Säure streut. Dieses Salz wird von kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung riecht beim Erwärmen wie ge-

kochter Hummer. Das *gelbe* Salz erhält man beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme. Dabei wird das Ganze gelb, und, wie es scheint, unter gleichzeitiger schwacher Gasentwickelung. Die Flüssigkeit hinterläfst eine tief gelbe Masse, in Gestalt einer spröden Kruste, worin auch kleine gelbe Krystalle. In kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem und in Alkohol fast unlöslich; aber leicht löslich in kaustischem Ammoniak. Es explodirt eben so leicht wie das weifse Salz, aber mit geringerer Heftigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Explosion zersetzt. Es ist bemerkenswerth, dafs im Entstehungszustand sich das Zinksalz in Wasser auflöst, und dafs es nachher, wenn es sich daraus abgesetzt hat, darin unlöslich wird. Das *Kadmiumoxydsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in kleinen, weifsen, undurchsichtigen Nadeln, die in der Wärme sogleich, und in der Luft nach einigen Tagen gelb werden. Es ist in einigem Grade in Wasser löslich. Explodirt wie das Zinksalz. *Knallsaures Eisen* wird sehr leicht zersetzt, so dafs die Versuche, dasselbe durch doppelte Zersetzung hervorzubringen, mifsglücken. Durch Vermischung eines Eisenoxydulsalzes mit einem knallsauren Salz, entsteht ein brauner Niederschlag, und, nach einem hinreichenden Zusatz des Oxydulsalzes, findet man weder in dem Niederschlag noch in der Flüssigkeit unzersetzte Knallsäure. Was hierbei vorgeht, hat Davy nicht auszumitteln gesucht. — Als er Knallquecksilber mit Eisenfeilspähnen und Wasser behandelte, wurde nach wenigen Stunden eine gelbe Flüssigkeit und ausgefälltes metallisches Quecksilber erhalten. Diese gelbe Flüssigkeit enthielt knallsaures Eisen; denn sowohl mit Blei- als mit Silbersalzen gab sie explodirende Niederschläge, und

kaustisches Kali gab einen dunkelgrünen, bald braun werdenden Niederschlag. Wurde diese Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wurde sie weinroth, darauf schwarz und blau, und erfüllte sich mit einem gleichgefärbten Niederschlag. Nach dem Eintrocknen blieb eine braune Masse, die alle explodirende Eigenschaft verloren hatte. Auch ohne Hülfe von Wärme findet diese Zersetzung allmälig statt, mit und ohne Zutritt der Luft; es bildet sich ein brauner Niederschlag und alle Knallsäure ist zerstört. In der frischbereiteten Auflösung von knallsaurem Eisen bringt ein Zusatz einer freien Säure, auch einer Wasserstoffsäure, eine tiefrothe Farbe hervor, die nach einigen Stunden verschwindet. Die Flüssigkeit hat den Geruch nach Knallsäure und nach Blausäure. Das *Nickelsalz* entsteht schwer durch Zersetzung des Quecksilbersalzes mit metallischem Nickel und Wasser; besser durch doppelte Zersetzung. Nach dem Verdunsten wird es in Gestalt einer gelben oder gelbgrünen, krystallinischen Kruste erhalten. Es explodirt leicht. In Wasser schwerlöslich. Beim Verdunsten in einem Platinlöffel hinterläſst die Auflösung eine Masse, die bei der Explosion eine dunkle Substanz im Löffel absetzt, die von concentrirtem Ammoniak leicht und mit gelber Farbe aufgelöst wird. Das knallsaure Nickel selbst wird von Ammoniak gelöst, und hinterläſst beim Verdunsten ein gelbgrünes, ammoniakhaltiges Salz. Das *Kobaltsalz* krystallisirt in feinen, gelben, prismatischen Krystallen, ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem etwas mehr löslich. Auch in concentrirtem kaustischen Ammoniak löslich. Explodirt wie die übrigen. Das *Bleisalz* wird niedergeschlagen beim Vermischen eines löslichen knallsauren Salzes, z. B. des Zink- oder Barytsalzes, mit salpetersaurem Blei-

oxyd. Es ist ein feines, weifses Pulver, welches, wenn es sich aus einem erkaltenden warmen Gemenge der Salze absetzt, krystallinisch ist. Es explodirt wie das Silbersalz. Vom *Kupfersalz* werden drei Modificationen erhalten, ein braunes, ein grünes und ein weifses. Das braune und das grüne werden zugleich erhalten. Man vermischt Kupferfeilspähne und fein vertheiltes Knallquecksilber mit Wasser in einer Flasche, und schüttelt die Masse von Zeit zu Zeit. Dadurch entsteht in der Lösung grünes Kupfersalz, und braunes setzt sich auf den Boden ab, unter einer Schicht einer grauen, flockigen Substanz, die Davy für reducirtes Quecksilber hält. Die grüne Flüssigkeit mit den grauen Flocken läfst sich leicht von dem braunen, schweren Pulver abgiefsen, welches man mit Wasser von den grauen Flocken vollständig trennt und auf ein Filtrum bringt. Das *braune* Salz ist mit überschüssigem Kupfer gemengt, und mufs mit der gröfsten Vorsicht behandelt werden, da es eben so explosiv wie Knallsilber ist. Mit concentrirter Schwefelsäure explodirt es jedoch nicht. Es scheint ein Oxydulsalz zu sein; denn es wurde auch erhalten, als auf einer Glasscheibe fein vertheiltes Kupfer mit Wasser angerührt, und diese über ein Weinglas gelegt wurde, das ein Gemenge von Schwefelsäure mit einem knallsauren Salz enthielt. Nach 48 Stunden war das Kupfer in eine braune Masse verwandelt, die heftig und mit grofser Flamme explodirte. Das *grüne* Salz wird erhalten, beim Verdunsten der filtrirten Auflösung bei gelinder Wärme, in Form doppelt 6seitiger Pyramiden oder platter Pyramidal-Dodecaëder von hellgrüner Farbe. Es explodirt mit einer weifsen, grofsen Flamme, und mit stärkerem Knall als das Quecksilbersalz. Das sogenannte *weifse*

Salz wurde erhalten, als in einem Glaskolben zerriebenes Blattkupfer (wie Blattgold), Knallquecksilber und Wasser mit einander gemengt, und das Ganze einen Monat lang stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wurde. Auf dem Boden der Flüssigkeit fanden sich dann, aufser dem braunen Salz, kleine, glänzende, weifse Krystalle, die sich unter dem Microscop als Pyramidal-Dodecaëder oder rechtwinklige 4seitige Prismen mit einem schwachen Stich ins Blaue zeigten. Diese Krystalle sind sowohl in kaltem als kochendem Wasser unlöslich; starke Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwickelung in salpetersaures Kupferoxyd. Sie explodirten mit besonderer Heftigkeit. Die *Quecksilbersalze*; mit dem Zinksalz, wenn man es mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, erhält man das *Oxydulsalz*, welches sich mit eisengrauer Farbe niederschlägt. Es explodirt sowohl durch Stofs als Erhitzen, allein schwächer als das folgende, fast wie abbrennendes Pulver. Das *Oxydsalz* wird erhalten durch Fällung des Zinksalzes mit Quecksilberchlorid. Es besitzt alle Eigenschaften von Howard's Knallquecksilber, welches also Oxydsalz ist. Von dem bekannten *Silbersalz* führt Davy noch die Eigenschaft an, zu explodiren, wenn man es in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäfs fallen läfst. Es explodirt mitten im Gase, und zerschlägt also nicht das Gefäfs. Das *Palladiumsalz* fiel in Gestalt einer dunkelbraunen Masse nieder, die sich nach einer Weile aus den gemengten Auflösungen von knallsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Palladiumoxydul absetzte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit wurde noch mehr erhalten. Es war geschmacklos und in Wasser unlöslich. In trockner Form war es olivenbraun; explodirend. Das *Platinsalz* wurde erhalten, durch Ver-

mischen des Barytsalzes mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd. Dabei entstand ein brauner Niederschlag, der, aufser schwefelsaurem Baryt, sowohl Platinoxyd als Knallsäure enthielt, der aber doch nicht explodirte, sondern beim Erhitzen blofs zischte. Aus der gefällten Lösung aber wurde beim Abdampfen ein reines Platinsalz in kleinen, gelbbraunen, rhombischen Prismen erhalten, welches in hohem Grade explodirend war. Das *Goldoxydsalz* wurde erhalten durch Vermischen des Barytsalzes mit einer schwachen, neutralen Goldchloridlösung. Es schlug sich langsam ein braunes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen chocoladefarben und explodirend war. Es enthält Gold, Sauerstoff und Knallsäure. Von Salzsäure wird es in der Kälte gelöst; Salpetersäure hinterläfst einen dunkelgelben, in Salzsäure löslichen Rückstand. Es ist in Ammoniak und auch in concentrirter Schwefelsäure löslich, aus welcher Wasser eine purpurfarbene Substanz niederschlägt. Die Flüssigkeit, woraus sich die braune Substanz abgesetzt hat, hinterliefs nach dem Filtriren und Abdampfen kleine, gelbe, 6seitige Prismen, die ebenfalls explodirend waren und metallisches Gold hinterliefsen. Diese Krystalle lösten sich nicht wieder in Wasser auf; in Salzsäure nur bei Zusatz von Salpetersäure. Das *Chromoxydsalz* bildet kleine, gelbgrüne, explodirende Krystalle. In Wasser leicht löslich.

Weinsaure Salze.

Dulk *) hat verschiedene weinsaure Salze untersucht, und ihre Zusammensetzung bestimmt. Die Ver-

*) De tartratibus nonnullis, dissertatio chemica auct. F. P. Dulk. Königsberg d. 22. Oct. 1831.; gefälligst vom Verfasser mitgetheilt.

Verbindung von weinsaurem Kali mit Borsäure, oder den sogenannten *Cremor tartari solubilis*, fand er zusammengesetzt aus 22,825 Th. Kali, 64,285 Th. Weinsäure, und 12,890 Th. Borsäure, was auf 8 At. Weinstein 3 At. Borsäure ausmacht. Nach ihm kann man die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formel $8\dot{K}\bar{T} + \overset{\vdots\vdots\vdots}{B}^3\bar{T}^8$ ausdrücken, und er fand, dafs wenn die Lösungen von Borsäure und Weinsäure in diesem Verhältnifs mit einander vermischt und unter der Luftpumpe abgedampft wurden, eine Verbindung dieser beiden Säuren zurückblieb, die ihr Wasser verloren hatte, zum Beweis, dafs sich zur Weinsäure die Borsäure als Basis verhält. Diese Verbindung der beiden Säuren zerfliefst an der Luft. Den sogenannten *Tartarus boraxatus* fand er zusammengesetzt aus Kali 20,749, Natron 4,119, Weinsäure 61,248, Borsäure 10,109, Wasser 3,775, was mit der Formel $\dot{Na}\overset{\vdots\vdots\vdots}{B} + 3\dot{K}\bar{T}^2\dot{H}^3$ nahe übereinstimmt. Einige Unsicherheit bieten jedoch die Untersuchungen dieser beiden Verbindungen dar, indem kein natürlicher Umstand, wie Krystallisation, Fällung, Lösung in einem gewissen Menstruum, vorhanden ist, wodurch die eigentliche chemische Verbindung von dem möglichen Ueberschufs eines der Bestandtheile geschieden werden könnte. *Weinsaures Lithion* ist ein kaum krystallinisches, in Wasser äufserst leicht lösliches Salz, welches aber in der Luft nicht feucht wird. Es enthält kein Krystallwasser. *Zweifach weinsaures Lithion* ist leicht löslich, und krystallisirt in kleinen, glänzenden Krystallen, welche 4 At. Wasser enthalten. Das schon von C. Gmelin beschriebene *Doppelsalz von Kali und Lithion* fand er zusammengesetzt aus $\dot{K}\bar{T} + \dot{L}\bar{T} + 2\dot{H}$. Ein entsprechendes Doppelsalz mit *Natron* war nicht

regelmäfsig krystallisirt zu erhalten; es enthielt 4 Atome Wasser. Im *weinsauren Ammoniak*, dessen Krystallform Dulk näher bestimmte, fand er 2 At. Krystallwasser. Das saure Ammoniaksalz krystallisirt in Schuppen, ist in Wasser schwer löslich, und enthält nur 1 Atom Wasser. Aller Theorie nach hätte man hier 2 Atome Wasser erwarten müssen. Ein Doppelsalz von weinsaurem Kali und Ammoniak ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt leicht, und wird in der Luft, unter Verdunstung des Ammoniaks, unklar. Enthält 2 Atome Wasser. *Weinsaurer Baryt* enthielt 2 At. Wasser. Dieses Salz verbindet sich, durch Sättigung der sauren Salze mit Baryt, und durch Vermischung der neutralen mit Chlorbarium, sowohl mit weinsaurem Kali als mit weinsaurem Natron. Diese Doppelsalze sind krystallinisch und in Wasser schwer löslich; sie enthalten 1 Atom von jedem Salz, und 2 At. Wasser. *Weinsaure Strontianerde* ist in 147,8 Th. kaltem, und in weit weniger kochendem Wasser löslich. Es kann in kleinen rechtwinkligen Tafeln, mit abgestumpften Kanten, krystallisirt erhalten werden. Enthält 4 At. Wasser. Mit weinsaurem Kali gibt es ein schwerlösliches Doppelsalz, welches 2 At. Wasser enthält. Mit weinsaurem Natron dagegen gibt es ein Doppelsalz, welches nicht mehr als 1,4 seines Gewichts Wassers zur Auflösung bedarf, und welches gummiartig eintrocknet. In diesem Zustand enthält es 2 Atome Wasser, wovon jedoch Dulk nicht mit Sicherheit entscheiden zu können glaubt, ob es dem Salze wesentlich angehöre. *Zweifach weinsaure Kalkerde* soll nach Dulk erhalten werden, wenn Weinsäure im Ueberschufs zu warmem Kalkwasser gemischt, und sogleich zu einem geringen Volumen abgedampft wird, wobei man das Salz,

jedoch zuweilen mit dem neutralen vermischt erhält. Die Krystallformen beider sind indessen so ungleich, dafs sie leicht zu unterscheiden sind. Das saure Salz bildet ein schiefes 4seitiges Prisma mit gestreiften und gekrümmten Flächen. Das Prisma ist mit einer Pyramide zugespitzt, deren stumpfe Kanten den spitzen des Prisma's entsprechen. Das Salz ist in kochendheifsem Wasser löslicher als in kaltem; die Lösung röthet Lackmuspapier. Es enthält 1 At. Kalkerde, 2 At. Säure und 1 At. Wasser. *Weinsaure Talkerde* ist in Wasser schwerlöslich. 1 Th. bedarf $123\frac{1}{2}$ Th. Wassers von $+15^{\circ}$ zur Auflösung. Es wird beim langsamen Verdunsten als eine weifse Krystallkruste erhalten. Enthält 2 At. Wasser. Auch von dieser Basis erhielt Dulk ein zweifach weinsaures Salz, als er so viel neutrales in Weinsäure auflöste, als diese in der Wärme auflösen konnte, und dann abdampfte. Es wurde eine Salzkruste erhalten, die nicht mehr als 53 Th. Wassers zur Auflösung bedurfte, und bei deren Analyse auf 1 At. Basis, 2 At. Säure und 1 At. Wasser gefunden wurde. Mit weinsaurem Kali wurde auf die Weise ein Doppelsalz erhalten, als eine kochendheifs gesättigte Auflösung von zweifach weinsaurem Kali genau mit Magnesia gesättigt, und die filtrirte Lösung abgedampft wurde. Sie gab dabei eine Menge kleiner Krystalle, und die abgegossene Mutterlauge trocknete dann zu einer gummiartigen Masse ein. Es wurden die Krystalle analysirt, und nicht der gummiartige Rückstand. Sie bestanden aus 1 At. Kalisalz, 1 At. Talkerdesalz und 8 At. Wasser. — Als eine Lösung von weinsaurem Natron mit einer Lösung von Chlormagnesium vermischt wurde, entstand kein Niederschlag; aber aus der abgedampften Flüssigkeit schossen schiefe 4seitige Prismen mit

9*

schief angesetzter Endfläche an, die aus 1 At. Natronsalz, 1 At. Talkerdesalz und 10 At. Wasser bestanden. *Weinsaures Eisenoxydul* ist ein weifses Pulver, welches bei +15° nicht weniger als 1200 Th. Wassers zur Auflösung bedarf. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wird eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von Weinsäure vermischt, so entsteht kein Niederschlag, wenn nicht die Flüssigkeiten sehr concentrirt sind; werden sie aber mit einander abgedampft, so scheidet sich neutrales weinsaures Eisenoxydul in Menge ab. *Weinsaures Eisenoxyd* wird erhalten durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in kochender Weinsäure. Das Hydrat mufs im Ueberschufs zugesetzt sein. Durch Abdampfen der Flüssigkeit zur Trockne erhält man ein grüngelbes Salz, welches neutrales weinsaures Eisenoxyd ohne chemisch gebundenes Wasser ist, und welches von Wasser in ein saures, sich auflösendes, und in ein basisches, ungelöst bleibendes Salz zersetzt wird. *Weinsaures Eisenoxyd-Kali.* Dasselbe wurde bereitet durch Digestion von Eisenspähnen mit saurem weinsauren Kali und Wasser, bis sich ein Oxydsalz gebildet hatte, dessen Lösung abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und wieder aufgelöst, und dieses Eintrocknen und Auflösen so oft wiederholt wurde, bis sich zuletzt die eingetrocknete Masse ohne Rückstand in Wasser löste. In trockner Form bildete es eine grünbraune, fast schwarze Masse, welche in der Luft zerflofs, und deren Zusammensetzung, nach mehreren wiederholten Analysen, $4\dot{K}\bar{T}+\overset{\cdots}{\bar{F}}\bar{T}$ war, oder 4 At. neutrales weinsaures Kali, verbunden mit 1 At. basischem weinsauren Eisenoxyd; die fehlende Weinsäure war bei den Wiederauflösungen des Salzes in Verbindung

Eisenoxyd jedesmal zu einem basischen Eisen-
salz geblieben. — Diese Untersuchung scheint
h nicht die Kenntnifs dieses Doppelsalzes zur
gen Klarheit gebracht zu haben. Sie ist eigent-
als eine Angabe der Veränderung zu betrach-
welche das weinsaure Eisenoxydul-Kali durch
oxydirenden Einflufs der Luft erleidet, und wie
hier angegeben ist, dafs das Salz eben so gut,
uf die obige Art, auch dadurch bereitet wer-
kann, dafs man Weinstein mit frisch gefälltem
oxyd sättigt, so ist es doch klar, dafs wenn,
er letzteren Bereitungsweise, ein basisches Salz
Wiederauflösen zurückbleibt, das aufgelöste
und nicht basisch werden mufs. Das Verhal-
ch der letzteren Bereitungsweise bleibt noch
tersuchen übrig.

Einzelne Salze.
a) Von Alkalien u. alkalischen Erden.
Chlorsaures Kali.

Liebig *) hat eine Bereitungsweise des chlor-
n Kali's angegeben, die bemerkt zu werden
nt, nämlich aus chlorigsaurem Kalk, selbst den
lteren Sorten davon. Derselbe wird erhitzt,
der trocken bei einer Temperatur, die nicht
0° übersteigen darf, bis eine oben abgenom-
Probe die bleichende Eigenschaft verloren hat;
man mengt ihn mit Wasser zu einem Brei, und
t im Wasserbade zur Trockne ab. Man zieht
die chlorsaure Kalkerde aus; es folgt dabei
Chlorcalcium mit, allein ein grofser Theil da-
leibt in basischer Verbindung mit dem Kalk-
t ungelöst **), wodurch man nachher viel Kali
t. Die Lösung wird in der Siedhitze mit koh-
rem Kali gefällt, filtrirt und erkalten gelassen,

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 225.

**) Ein fernerer Zusatz von Kalkhydrat könnte vielleicht den
n Theil vom Chlorcalcium zurückhalten.

wobei das chlorsaure Kali in Prismen und Nadeln anschiefst, die beim Umkrystallisiren Schuppen bilden. Die Mutterlauge setzt nach mehreren Tagen noch mehr chlorsaures Kali ab. Von 12 Unzen chlorigsaurem Kalk, der so schlecht war, dafs davon 8 Unzen in Wasser ungelöst blieben, wurde 1 Unze chlorsaures Kali erhalten.

Antimonoxyd-Kali.

Bei einer Untersuchung über das Verhalten des Antimonoxyd-Kali's zu Wasser, hat Brandes *) gefunden, dafs durch Waschen mit Wasser das Kali bis zu einem gewissen Grade ausgezogen wird, dafs sich aber das alsdann zurückbleibende Salz unverändert in Wasser löst, wiewohl nur in so geringer Menge, dafs 1 Th. 400 Theile Wassers erfordert. Er fand, dafs die durch Waschen verursachte Zersetzung bei einem Gehalt von 6,35 Kali in 100 Th. der Verbindung stehen bleibt. Für die bestimmte Zusammensetzung dieser Verbindung läfst sich jedoch hieraus kein Resultat entnehmen, indem kein Versuch angegeben ist, der ausweist, ob die Verbindung wasserhaltig war oder nicht.

Jodsaures Natron.

Liebig **) hat folgende vortheilhafte Bereitungsmethode des jodsauren Natrons angegeben: Man vermischt Jod mit 8 bis 10 Th. Wassers, und leitet so lange Chlorgas hinein, bis alles Jod aufgelöst ist, worauf man kohlensaures Natron zusetzt, bis alles Jod ausgefällt und die Flüssigkeit farblos geworden ist; man giefst sie ab, und behandelt das gefällte Jod von Neuem mit Chlor und sättigt mit Natron. Die Flüssigkeit wird bis zu $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ abgedampft, und noch warm mit ihrem halben Volumen Alkohol vermischt. Hierdurch scheidet sich das

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 199.

**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIII. 22.

jodsaure Natron beim Erkalten vollkommen ab, und das Chlornatrium bleibt in der Flüssigkeit. Von der anhängenden Kochsalzlösung wäscht man das zerriebene Salz mit Spiritus ab.

Zweifach Kohlensaures Natron.

Schweinsberg *) hat folgende einfache Bereitungsmethode des zweifach kohlensauren Natrons angegeben: Man vermischt ganz genau 6 Th. kohlensaures Natron, welches 1 Atom Wasser enthält (nämlich ein inniges Gemenge von 2¼ krystallisirtem und 3¾ wasserfreiem kohlensauren Natron), mit 4 Th. kohlensaurem Ammoniak, so wie es im Handel vorkommt, und breitet das Gemenge auf Papier aus, so dafs es mit der Luft in Berührung kommt. Bei einer Temperatur von +20° ist nach 3 Tagen alles Ammoniak abgedunstet und das Salz in Bicarbonat verwandelt. Enthielt das Ammoniak brenzliche Substanzen, so bleiben diese im Salz zurück, welches sich alsdann beim Glühen schwärzt. Das zweifach kohlensaure Natron mufs in einer verkorkten Flasche verwahrt werden, indem es, unter Wasser-Aufnahme aus der Luft, mit der Zeit die Kohlensäure entweichen läfst.

Salpetersaures Ammoniak.

Liebig **), indem er vergebens versuchte, bei der Reduction von Eisenoxyd mit Ammoniakgas in erhöhter Temperatur, die Verbindung von Stickstoff mit Eisen zu erhalten, die Despretz beim Erhitzen von Eisen in Ammoniakgas erhielt (Jahresb. 1830, p. 130., und 1831, p. 86.), fand, dafs statt dessen eine nicht unbedeutende Menge salpetersaures Ammoniak gebildet wurde, welches im kälteren Theil des Apparats krystallisirte.

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 22.

**) A. a. O. pag. 40.

Kohlensaures Ammoniak.

O. Figuier *) hat eine Untersuchung über die Ursache der Bildung von Ammoniak-Sesquicarbonat, bei der Destillation von Salmiak mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Kalk, angestellt. Er findet, dafs sie darin besteht, dafs das gebildete Sesquicarbonat auf 2 At. Ammoniak nur 1 At. Wasser aufnimmt, und dafs die andere Hälfte des Wassers frei wird und das freie Ammoniak aufgelöst enthält. Die Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure verdienen revidirt zu werden.

Unterschwefligsaure Baryterde.

H. Rose **) hat den unterschwefligsauren Baryt untersucht; nach ihm enthält dieses Salz 1 At. chemisch gebundenes Wasser, oder 6,73 pro Cent. Die Formel des Salzes wird dann $Ba\ddot{S} + \dot{H}$.

Bromstrontium.

Löwig ***) hat das Bromstrontium untersucht; es krystallisirt in langen Nadeln, die zuweilen nur von dem Umfang der Flüssigkeit begränzt werden. Es enthält viel Krystallwasser, und ist in gleichen Theilen oder noch weniger kaltem Wasser löslich; auch in Alkohol etwas löslich. Das Gewicht von 1 At. dieses Salzes, in der doppelten Menge Wassers aufgelöst, löst im Kochen gerade 3 Atomgewichte Quecksilberbromür auf, wovon das eine Atomgewicht beim Erkalten wieder niederfällt. Beim Abdampfen der Auflösung schiefst daraus ein Salz in kleinen Krystallen an, welches aus $SrBr + 2HgBr$ besteht. Wird dasselbe mit kaltem Wasser übergossen, so wird es zersetzt und läfst 1 At. Bromür ungelöst. Die Lösung gibt ein in Wasser nach allen Verhältnissen lösliches, krystallisirtes Salz, welches aus $SrBr + HgBr$ besteht.

*) Journ. de Pharm. XVII. 237.

**) Poggend. Annalen XXI. 439.

***) Geiger's Magazin, XXXIII. 7.

Künstlicher Kalkspath.

Becquerel *) hat künstlich krystallisirten kohlensauren Kalk beschrieben, der auf dem positiven Drath einer sehr schwachen electrischen Säule in einer Auflösung von Kalkerde in Zuckerauflösung erhalten worden war. Diese Krystalle zerfielen sowohl in der Luft, als in reinem Wasser; sie enthielten Krystallwasser, und ihre Krystallform war die des Arragonits. Auch bildeten sich arragonitartige Krystalle, als die Zuckerlösung durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wurde. — Inzwischen ist es bekanntlich keinesweges dem Arragonit eigen, in der Luft oder in Wasser zu zerfallen. Dieses Verhalten ist darum von Pelouze **) näher untersucht worden. Er fand, dafs, in offenen Gefäfsen, diese Krystalle sich nur auf Kosten der Kohlensäure der Luft bilden, dafs dabei keine Essigsäure entsteht, und keine Zersetzung des Zuckers statt findet. Man erhält sie eben so gut aus einer Lösung von Kalkhydrat in Gummiwasser, in Milchzucker- oder in Stärke-Lösung; aber die Zucker-Auflösung gibt am meisten. Pelouze wandte eine Lösung von 1 Th. Kalkerde, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser an, und erhielt schon nach 48 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Menge Krystalle, und nach 14 Tagen war das Meiste herauskrystallisirt. Es gelingt besser bei kalter, als bei warmer Witterung. Nach 2 Monaten war kaum noch eine Spur Kalk aufgelöst. Die Krystalle sind ein ganz neues kohlensaures Kalksalz, sie enthalten nämlich 47,08 pro Cent Krystallwasser, was 5 At. Wasser auf 1 At. neutralen kohlensauren Kalk entspricht. Dieses Salz bildet weifse, sehr spitze Rhomboëder, ist geschmack-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 9.

**) A. a. O. XLVIII. 301.

los, von 1,788 spec. Gewicht bei +10°, und in Wasser unlöslich. Unter +20° erhält es sich sowohl in der Luft, als unter Wasser; allein bei ungefähr +30° geht das Wasser daraus weg. Es wird feucht und verwandelt sich in der Luft in einen Brei; unter Wasser zerfällt es zu einem schweren Pulver. Dasselbe findet, bei derselben Temperatur, unter Aether statt. Es hat keine Schwierigkeit, dasselbe mit kaltem Wasser vom Zucker abzuwaschen. In kochendem wasserfreien Alkohol verliert das Salz nicht mehr als $\frac{2}{5}$ seines Wassergehalts, wobei es unklar wird, ohne zu zerfallen. Es kann dann mit Wasser unter +10° gewaschen werden, und enthält noch 34,8 pro C. Wasser oder 3 Atome. Dieses läfst in der Luft sein Wasser noch leichter fahren, als das 5atomige Salz, und mufs deshalb bei noch niedrigerer Temperatur aufbewahrt werden. — Mit Baryt- oder Strontianerdehydrat erhält man kein ähnliches Salz, und vermischt man sie mit Kalkhydrat, so bekommt man doch nur das Kalksalz mit seinem Wassergehalt angeschossen, ohne dafs sich Doppelsalze zu bilden scheinen.

Chlorigsaurer Kalk. (Chlorkalk.)

Es sind mehrere Versuche gemacht worden, eine einfache und leicht ausführbare Prüfungsart des Bleichungsvermögens des Chlorkalks aufzufinden, indem das gewöhnliche, mit Indigauflösung, in sofern nicht zuverlässig ist, als sich diese Auflösung mit der Zeit verändert. Marozeau *) hat folgende Methode in Ausführung zu bringen gesucht: Man löst Quecksilber in Salpetersäure auf, bis kein Oxydsalz mehr in der Auflösung enthalten ist. Das in Salpetersäure aufgelöste Oxydulsalz wird mit Wasser vermischt, bis es einen bestimmten Gehalt an

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 400.

Quecksilbersalz hat, was man dadurch ermittelt, dafs man es mit Kochsalz fällt und das Chlorür wiegt. Man vermischt dann ein gewisses Maafs der Probeflüssigkeit mit Salzsäure in geringem Ueberschufs, wodurch Chlorür gefällt wird. Dann hat man eine aus bestimmten Quantitäten Wasser und Chlorkalk gemachte Auflösung, von welcher man ein genau abgemessenes Volumen nimmt und es allmählig unter beständigem Umrühren, zumischt, bis endlich das Chlorür sich als Chlorid aufgelöst hat, worauf man das Volumen von verbrauchter Auflösung bestimmt. Die letzten Zusätze dürfen nur tropfenweise und nicht zu rasch geschehen. Die Probe ist in 5 Minuten gemacht. Da das Gewicht des gebildeten Chlorürs bekannt ist, und dieses, um Chlorid zu werden, noch einmal so viel Chlor aufnimmt als es schon enthielt, so ist es leicht zu bestimmen, wie viel Chlor in dem angewandten Volumen Chlorkalklösung enthalten war, wonach der Chlorgehalt in dem trocknen Salz bestimmt wird.

Zu demselben Endzweck haben Henry und Plisson *) vorgeschlagen, die Quantität von Stickgas zu bestimmen, welche die im Chlorkalk enthaltene chlorige Säure aus Ammoniak, welches davon zersetzt wird, entwickelt. Allein abgesehen davon, dafs diese Methode bei der Ausführung eine Menge Vorsichtsmaafsregeln und eine geübte Hand erfordert, so ist noch der Umstand dagegen anzuführen, dafs 1 Volumen Stickgas 3 Volumen Chlorgas entspricht, und dafs folglich jeder Fehler in dem angegebenen Stickgasgehalt einen 3 mal gröfseren Fehler im Chlorgehalt macht.

*) Journ. de Pharm. XVII. 569.

Duflos *) schlägt vor, in die wäfsrige lösung einer bestimmten Quantität Chlorkalk ein Schwefligsäuregas gesättigte Auflösung von 1 Chlorbarium in 9 Theile Wassers zu giefsen, die Chlorflüssigkeit schwach nach schwefliger S riecht, und den schwefelsauren Baryt abzufil und zu wiegen, dessen Gewicht in runden Z sich zu dem des Chlors verhält wie 10:3. man die nachherige Wägung des Barytsalzes meiden, so tropft man die Chlorkalklösung i bestimmtes Maafs der schwefligsauren Chlorba lösung, so lange als noch ein Niederschlag en und bestimmt nach dem verbrauchten Volumen Lösung, wie viel Chlorkalk dazu erforderlich dann ist die Quantität des schwefelsauren B durch den Gehalt an Chlorbarium bekannt, zu sen Verwandlung in schwefelsauren Baryt die sc lige Säure mehr als hinreichend ist. Gyps wird bei nicht gefällt, weil er von der frei werde Salzsäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Bittersalz, dessen Prüfung auf Glaubersalz.

Liebig **) hat eine leichte und wohlfeile angegeben, die schwefelsaure Talkerde auf einen halt an schwefelsaurem Natron zu prüfen. Man das Salz in Wasser, fällt mit einer Auflösung Schwefelbarium, welches schwefelsauren Baryt Schwefelmagnesium abscheidet, und sättigt die üb bleibende Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Dad wird das Schwefelbarium zersetzt, und war Na im Salz enthalten, so bekommt man nach dem dampfen schwefelsaures Natron.

b) Metalloxydsalze.

Pearsall ***) hat eine Untersuchung über

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 349.

**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 119.

***) Journ. of the Royal Institution, II. 49.

rothe Farbe der Mangansalze angestellt, die er von der Gegenwart von Mangansäure ableitet. Er ist der Meinung, man wisse nicht mit Sicherheit, dafs das Mangan mehr Oxyde als das Oxydul und die Mangansäure habe, und die zwischenliegenden Stufen würden durch Säuren in Oxydulsalz und Mangansäure zersetzt. Er machte daher diese rothen Salze durch Zusatz von Mangansäure nach, und hält es für einen Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht, dafs die rothe Farbe dieser Salze von reducirenden Stoffen zerstört werde, und dafs sie Indigo und Pflanzenfarben bleichen.

Rothe Farbe der Mangansalze.

Pearsall scheint gar nicht gewufst zu haben, dafs es rothe Mangansalze gibt, die durch Schwefelwasserstoff oder andere reducirende Stoffe ihre Farbe durchaus nicht verlieren (Jahresbericht 1832, p. 186.); auf diese pafst also seine Erklärung nicht, und er scheint nur solche gekannt zu haben, die durch Einmischung einer höheren Oxydation von Mangan roth sind, ohne zu wissen, dafs es rothe Manganoxydsalze gibt, wie z. B. Manganoxyd-Alaun; wenn aber eines dieser Salze, als Manganoxydsalz, roth sein kann, so zerfällt seine ganze Erklärung, und es ist klar, dafs Mangansalze roth sein können, theils ohne etwas anderes zu enthalten als Oxydul, in Folge isomerischer Verhältnisse, theils weil sie Manganoxydsalze sind, und endlich theils auch durch Einmischung von Mangansäure.

Manganchlorür.

Brandes *) hat das Manganchlorür untersucht. Im krystallisirten Salz fand er 37,23 pro C. Wasser, was der Formel $MgCl + 4\dot{H}$ entspricht. Bei +37°,5 schmilzt es zu einer zähen Masse, und bei + 88° ist es völlig liquid; bei + 106° geht das Wasser

*) Poggend. Annal. XXII. 255.

mit Kochen daraus weg. Wird das Salz lange an der Luft + 100° ausgesetzt, so gehen 3 At. Wasser fort, und das zurückbleibende enthält 12,84 pro C. oder 1 At. Wasser. In feuchter Luft zerfliefst das Manganchlorür. Eine bei + 10° gesättigte Lösung enthält 0,383 ihres Gewichts wasserfreies Chlorür. Bei + 31° enthält sie 0,4616, bei + 62°,5 enthält sie 0,55, aber durch höhere Temperaturen darüber wird das Lösungsvermögen nicht bemerkenswerth erhöht, es nimmt sogar etwas ab. Das krystallisirte Salz löst sich in Alkohol, welcher, im Kochen gesättigt, grün wird, aber beim Erkalten ein farbloses Salz, mit dem ursprünglichen Wassergehalt, nämlich 4 Atomen, absetzt. Eine gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes in 75 pro C. Alkohol enthält bei + 10° 0,363 seines Gewichts wasserhaltiges Salz. Eine im Kochen gesättigte Lösung enthält 0,577. Bei + 12° löst wasserfreier Alkohol sein halbes Gewicht wasserfreies Chlorür auf, und bei höherer Temperatur ändert sich dieses Verhältnifs so wenig, dafs eine im Kochen gesättigte Lösung nur 0,362 ihres Gewichts Salz enthält. Aber beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von Salz mit Alkohol, welche Krystallisation erst nach einigen Wochen beendigt ist. Durch Abdampfung des Alkohols wird noch mehr erhalten. Diese Auflösungen sind grün, das krystallisirte Salz aber farblos, und enthält 0,4333 Alkohol, was 1 At. Salz und 1 At. Alkohol entspricht. In Aether und Terpenthinöl ist das Chlorür unlöslich.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Kühn*) hat zu den von Brandes untersuchten Verbindungen des schwefelsauren Manganoxyduls mit Wasser (Jahresb. 1832, p. 184.) noch das

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 239.

fehlende Verhältniſs von 1 At. Salz mit 1 At. Wasser hinzugefügt, wenn anders seine Angaben Vertrauen verdienen. Er fand nämlich, daſs, wenn eine stark saure Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul in der Wärme concentrirt wurde, sich ein blaſs rothgelbes Pulver absetzte, welches in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich war. Nach Kühn's eignem Versuch enthielt dieses Salz 15,2 p. C. Wasser, was $1\frac{1}{2}$ Atomen entsprechen würde; dieſs gründe sich aber, sagt er, darauf, daſs das Salz nur zwischen Löschpapier ausgepreſst war. Einer seiner Eleven bekam, bei Wiederholung der Analyse nur 1 pro C. zu viel Wasser. (Vergl. Jahresber. 1832, p. 184. Note. W.)

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Unter gleichen Umständen erhielt Kühn schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 At. Krystallwasser. Als eine sehr saure Auflösung dieses Salzes concentrirt wurde, setzte sich eine harte, weiſse Salzkruste ab, ohne krystallinische Textur im Bruch. Dieses Salz löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, zerfällt zu Pulver und wird erst beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen einigermaaſsen schnell aufgenommen. Bei der Analyse wurden 26,7 pro C. Wasser gefunden, oder 3 Atome.

Titansaures Eisenoxyd.

Liebig und Wöhler*) erhielten auf folgende Weise ein krystallisirtes titansaures Eisenoxyd: Feingeriebenes natürliches Titaneisen wurde mit seinem mehrfachen Gewichte Chlorcalcium gemengt und damit in starker Glühhitze geschmolzen. Zwischen den Fugen des Tiegels und Deckels ging gasförmiges Eisenchlorid weg, welches daselbst ein krystallinisches Sublimat von Eisenoxyd absetzte. Die geschmolzene Masse wurde zuerst mit Wasser ausgezogen, wel-

*) Poggend. Annal. XXI. 578.

ches Eisenchlorür und Chlorcalcium auflöste, und darauf mit concentrirter Salzsäure, welche titansauren Kalk und unzersetztes Titaneisen auflöste, und eine bedeutende Menge dunkel stahlblauer, stark glänzender, sehr dünner Krystallnadeln, öfters von mehr als einer Linie Länge, hinterliefs. Sie waren nicht magnetisch, und wurden weder durch Glühen in Sauerstoffgas, noch in Chlorgas verändert. Eben so wenig wurden sie von kochender concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure angegriffen. Von schmelzendem, zweifach schwefelsaurem Kali wurden sie, ohne Entwickelung von schwefliger Säure, aufgelöst, und in dem Salz fanden sich nachher Titansäure und Eisenoxyd, die also die Bestandtheile dieser Krystalle waren. In welchem Verhältnifs, wurde nicht ausgemittelt. Als dem oben erwähnten Gemenge von Titaneisen und Chlorcalcium Kohlenpulver zugesetzt wurde, so wurde das Eisen reducirt, welches alsdann unter Wasserstoffgas-Entwickelung von Salzsäure aufgelöst wurde, und dabei ein krystallinisches Pulver von rutilartiger Titansäure zurückliefs.

Berlinerblau. Gay-Lussac *) hat einige Resultate von Versuchen über Berlinerblau mitgetheilt, des Inhalts, dafs dieses Eisensalz, selbst in seiner reinsten Form, Cyankalium enthalte, welches sich nicht auswaschen lasse, und dafs das Berlinerblau durch fortgesetztes Waschen von Wasser, besonders warmem, in der Art zersetzt werde, dafs sich das Eisen mit dessen Sauerstoff zu Eisenoxyd, und das Cyan mit dessen Wasserstoff verbinde. Das Waschwasser färbe sich dabei gelb, fälle aus Eisenoxydsalzen Berlinerblau, und hinterlasse zuletzt nur Eisenoxyd auf dem Filtrum.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 73.

, Er fand, dafs Berlinerblau, bei Ueberschufs Eisenoxydsalz gebildet, 2, und bei Ueberschufs Cyaneisenkalium gebildet, fast 9 pro C. Cyan-m enthalte. In dem weifsen Niederschlag, der h Fällung eines Eisenoxydulsalzes mit Cyan-kalium entsteht, fand er auf 2 At. Kalium 7 At. und 9 At. Cyan. Er fand, dafs das Blauwer-desselben in der Luft darin bestehe, dafs sich Ka-zu Kali oxydirt und in der Flüssigkeit, die davon sch wird, auflöst, während sich sein Cyan mit Eisencyanür zu Berlinerblau verbindet. Fer-fand er, dafs Cyaneisenblei, so wie die entspre-den Salze von Silber und Kupfer, Cyankalium ich niederschlagen; das erstgenannte aber am sten, wiewohl in hinreichender Menge, um die hir angegebene Bereitungsmethode der eisen-n Blausäure, mittelst Cyaneisenblei und Schwe-serstoff, als unbrauchbar zur Erhaltung eines Products zu machen.

Die zahlreichen Versuche, die ich selbst über re dieser Verbindungen angestellt habe *), wo-ich keine Resultate der eben erwähnten Art n, veranlafsten mich zu einer Wiederholung Gay-Lussac's Versuchen. Das Resultat mei-eueren Versuche, dessen Abweichung von dem -Lussac's ich nicht erklären kann, ist in der folgendes: Berlinerblau, welches aus einer ung von Eisenchlorid, ohne vollständige Zer-g derselben, gefällt wird, enthält, auch nach er Digestion des Niederschlags mit der Flüs-t, Cyaneisenkalium. Dieses wird beim Aus-en nur sehr langsam weggeführt; das Wasch-r färbt sich beim Hindurchgehen gelb, dadurch,

*) Kongl. Vetensk. Acad. Handl. 1819. p. 242.

dafs sich das gefällte Kalium - Doppelsalz oxydirt, sich auf Kosten der atmosphärischen Luft im Wasser etwas Eisenoxyd bildet, und das Wasser rothes Cyaneisenkalium, $3KCy + FeCy^3$, auflöst; das Waschwasser trübt nicht Eisenoxydsalze, aber von Oxydulsalzen wird es sogleich blau. Setzt man das Auswaschen lange genug fort, so wird das Kaliumsalz ausgezogen, das Berlinerblau bleibt mit seinem ursprünglichen Aussehen zurück, und in seiner Asche findet man alsdann kein kohlensaures Kali. Berlinerblau, unaufhörlich drei Wochen lang ausgewaschen, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt, wiewohl unterdessen sein 16,000 faches Gewicht Wassers hindurchgegangen war. Frisch gefälltes Berlinerblau, mit seinem 10,000fachen Gewicht Wassers angerührt, und drei Wochen lang einer zwischen + 40° und 80° variirenden Temperatur ausgesetzt, wurde nicht in Eisenoxyd verwandelt. Wasser allein zersetzt also das Berlinerblau nicht; wird es aber in feuchtem Zustand lange dem unmittelbaren Zutritt der Luft ausgesetzt, so beginnt eine Zersetzung darin, wobei sich zugleich die gewöhnlichen braunen Producte von der Zersetzung des Cyans in Wasser bilden.

Cyaneisenblei läfst sich ohne grofse Schwierigkeit vollständig vom Cyaneisenkalium auswaschen. Die alkalische Reaction, welche die Asche des verbrannten Salzes auf geröthetem Lackmuspapier hervorbringt, gehört dem Bleioxyd an, und theilt sich nicht dem Wasser mit, womit man die Asche kocht.

Der mit Cyaneisenkalium in Eisenoxydulsalzen hervorgebrachte weifse Niederschlag wird in der Luft blau, ohne dafs die Flüssigkeit alkalisch wird, und mischt man zu frisch gefälltem Berlinerblau die geringste Menge kaustisches Kali, und schüttelt sie

..n, so findet man das Alkali bald gänzlich
.. Cyaneisenkalium verwandelt.

.. Betreff der Gegenwart des Cyankaliums im
..blau, so war die Ursache davon bis jetzt
.. erklären. Diese Erklärung geht aber nun
..ürlich aus Versuchen von Mosander her-
..e mir derselbe privatim mitgetheilt hat, und
.. welchen das Cyaneisenkalium die Salze ver-
..ner Oxyde in der Art niederschlägt, dafs wirk-
..reifache Salze gebildet werden. Mosander
.. Salze untersucht, die durch Cyaneisenka-
..s Lösungen von Baryt-, Kalk- und Talk-
..alzen gefällt werden. Sie enthalten, wie z. B.
..ksalz, Fe€y + Ca€y + K€y, ein Atom von
..Cyanür. Das Bariumsalz enthält dabei 2 At.
.., welches die anderen nicht enthalten. Ihre
..ensetzung kann auf zweierlei Weise betrach-
..den: entweder so, dafs 1 Atom Cyankalium
..Atom eines anderen Cyanürs ersetzt ist, z. B.
..y + {Ba €y / K €y}, oder als Verbindungen von 1 At.
..enkalium mit 1 At. des andern Doppel-Cya-
..ach der Formel: (Fe€y + 2K€y) + (Fe€y
..€y). Nach Mosander's Erfahrung fehlt
..n mehreren Metallsalzen die Eigenschaft, sol-
..oppelsalze zu bilden. Indem ich versuchte,
..auf das Berlinerblau anzuwenden, fand ich,
..ich Berlinerblau und Cyaneisenkalium in zwei,
.. nicht in 3 Verhältnissen verbinden können,
..enen das eine in Wasser unlöslich, und eines
..zwei mit schön dunkelblauer Farbe darin lös-
..nd, ohne dafs dieses, nach dem Eintrocknen,
.. es eine trockne, dunkelblaue, gesprungene
.. bildet, die Löslichkeit verliert. Die damit
..tellten analytischen Versuche gaben mir keine

so genaue Resultate, als ich wünschte; denn es war äufserst schwer, diese Körper richtig von einander zu scheiden, und auf ihre Auflösung schien die Luft Einflufs zu haben und darin rothes Cyaneisenkalium zu bilden. Die Verhältnisse, denen sich meine Versuche näherten, waren 1 At. Cyaneisenkalium und 1 Atom Berlinerblau, mit $1\frac{1}{2}$ oder mit 2 Atomen Wasser. Das letztere ist die unlösliche Verbindung, die sich mit Berlinerblau niederschlägt und die Ursache seines variirenden Gehalts an Cyankalium ist. Als dieses Berlinerblau verbrannt wurde, erhielt ich auf 100 Theile Eisenoxyd eine Quantität Kali, die 23,515 Th. Chlorkalium gab.

Zinkoxydsalze.

Schindler *) hat seine Untersuchungen über die Zink-Verbindungen fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 127. und 177.). Ein *basisches Chlorzink* wird erhalten, wenn das neutrale Salz mit Zinkoxyd gekocht und kochendheifs filtrirt wird, worauf es beim Erkalten niederfällt. Auch erhält man es durch unvollständige Ausfällung mit Ammoniak. Nach der Lösung in kochendem Wasser und Wiederabsetzen ist es ein krystallinisches, perlmutterglänzendes Pulver. Es besteht aus $Zn\,Cl + 3\dot{Z}n + 2\dot{H}$.

Ein anderes, basischeres Salz soll erhalten werden, wenn eine abgedampfte Lösung von Chlorzink eine gewisse Portion Salzsäure verloren hat, und die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit mit Wasser vermischt wird, wobei jenes Salz gefällt wird, und in der Flüssigkeit ein basisches Salz aufgelöst bleibt, welches er jedoch nicht untersucht hat. Das gefällte ist $Zn\,Cl + 9\dot{Z}n + 3\dot{H}$. — Mit Chlorkalium

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 43.

und Chlorammonium bildet das Zink Doppelsalze, die am besten aus einer concentrirten Lösung, die freie Salzsäure enthält, anschiefsen. Sie bestehen aus 1 Atom von jedem Salz mit 1 Atom Wasser, und zerfliefsen in der Luft. Chlornatrium gab nicht bestimmt ein Doppelsalz. Es wurde ein Salz in sechsseitigen Blättern erhalten, welches bei Wiederauflösung und Abdampfung Krystalle von Kochsalz gab. War diefs vielleicht wasserhaltiges Kochsalz, welches sonst erst bei niedriger Temperatur in sechsseitigen Blättern anschiefst?

Im krystallisirten *salpetersauren Zinkoxyd* fand er 39,9 pro C. Wasser, entsprechend 7 Atomen. Diese Säure bildet zwei basische Salze; keines aber entsteht durch Digestion des neutralen Salzes mit Zinkoxyd. Schmilzt man salpetersaures Zinkoxyd, so geht viel Salpetersäure weg, und man erhält ein klares Liquidum, welches beim Erkalten erstarrt. Es scheint ein basisches Salz zu sein; es wurde nicht analysirt. Mit Wasser behandelt, läfst es ein weifses Pulver ungelöst, welches gelb wird, wenn die Schmelzhitze zu weit ging. Wird dasselbe mit einer Lösung von neutralem Salz digerirt, so quillt es auf und wird schneeweifs. Es ist ein basisches Salz $= \dot{Zn}^4 \overset{\therefore}{\overline{N}} + 2\dot{\overline{H}}$. Das gelbe Pulver ist ein noch basischeres Salz $= \dot{Zn}^8 \overset{\therefore}{\overline{N}} + 2\dot{\overline{H}}$. Wie die relativen Quantitäten von Wasser und Säure bestimmt wurden, ist nicht angegeben. Dafs diefs scharf geschehen sei, ist hier eine Hauptsache, aber eine schwere Aufgabe.

Beim *kohlensauren Zinkoxyd* gibt Schindler an, dafs zweifach kohlensaure Salze aus einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd ein kohlensaures Zinkoxyd niederschlagen, welches nach

dem Glühen nur 63 pro C. Oxyd hinterläſst, und folglich das neutrale Salz sein muſs *). Auch fand er Boussingault's Angabe bestätigt, daſs Anderthalb kohlensaures Natron ein basisches kohlensaures Zinkoxyd niederschlägt, welches 67,4 Zinkoxyd, 18,0 Kohlensäure und 14,6 Wasser enthält, $= \dot{Zn}^2 \ddot{C} + 2\dot{H}$. Es ist längst bekannt, daſs man bei Ausfällung des Zinkoxyds mit kohlensaurem Alkali einen Niederschlag von anomaler Zusammensetzung bekommt, in welchem sich die Kohlensäure-Atome zu den Zinkoxyd-Atomen verhalten wie 3:8, und von welchem ich schon vor längerer Zeit zu zeigen suchte, daſs er eine Verbindung von 3 Atomen des eben angeführten basischen Salzes mit 1 At. Zinkoxydhydrat und Krystallwasser sein dürfte. Schindler findet es viel wahrscheinlicher, daſs er aus 1 At. $\frac{1}{4}$ kohlensaurem und 1 Atom $\frac{1}{8}$ kohlensaurem Zinkoxyd bestehe, welche beide, nach seinen Versuchen, erhalten werden, wenn man die entsprechenden basischen schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Kali zersetzt; diese basischen Salze sind dann $\dot{Zn}^4 \ddot{C} + 2\dot{H}$ und $\dot{Zn}^8 \ddot{C} + 2\dot{H}$. Dieſs ist offenbar verrechnet, und müſste $\dot{Zn}^4 \ddot{C} + 2\dot{Zn}^2 \ddot{C}$ sein, um 3 At. Kohlensäure und 8 At. Zinkoxyd zu bekommen. Was die gröſsere Wahrscheinlichkeit betrifft, so beruht dieſs auf individueller Ansicht, vielleicht auch etwas auf der

*) Ich habe diesen Versuch nachgemacht; mein Niederschlag hinterlieſs 73 pro C. Zinkoxyd, in welchem sich eine Spur Schwefelsäure fand, da nicht der ganze Gehalt an schwefelsaurem Zinkoxyd zersetzt worden war. Jedoch wurde die Auflösung des geglühten Oxyds in Salzsäure durch Chlorbarium nur schwach getrübt, nicht einmal undurchsichtig, zum Beweis, daſs nicht ein gröſserer Gehalt an Schwefelsäure die Abweichung bedingte.

Richtigkeit der Zusammensetzung der erwähnten basischen schwefelsauren Salze.

Ferner untersuchte er mehrere basische Zinkoxyd-Doppelsalze mit Kali oder Ammoniak, welche, nach ihm, Kohlensäure und Schwefelsäure bilden; es wurden aber keine so bestimmte Resultate erhalten, dafs sie hier anzuführen wären. — Er löste Zink, in Berührung mit Eisen gebracht, in kaustischer Kalilauge auf; es bildete sich dabei ein Niederschlag, der $2\frac{1}{2}$ Gran wog; er analysirte ihn und fand ihn zusammengesetzt aus 1 Atom kieselsaurem Kali, 4 At. kieselsaurem Zinkoxyd und 4 At. Wasser. Wie man bei einer so geringen Menge die relativen Atomzahlen so scharf bestimmen könne, hat Schindler nicht gesagt; eben so wenig hielt er für nöthig, den Sättigungsgrad des kieselsauren Salzes anzugeben.

Im oxalsauren Zinkoxyd fand er 19 pro Cent = 2 Atome Wasser; in dem basischen phosphorsauren $=\dot{Z}n^{3}\dddot{P}$, ebenfalls 2 Atome oder 8 pro C. Wasser. Im essigsauren Zinkoxyd fand er 22,5 p. C. oder 3 Atome Wasser. In der Wärme krystallisirt, soll es nur 1 Atom enthalten. Er glaubt gefunden zu haben, dafs es eine Verbindung von 1 At. Zinkcyanür, 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Wasser gibt, die erhalten werde, wenn man sehr verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und Cyankalium mit einander vermischt. — Endlich hat er gefunden, dafs die Substanz, welche das Zinkoxyd gelb färbt, nicht Uran ist (vergl. Jahresb. 1832, p. 126.); was es aber ist, konnte nicht ermittelt werden.

Bei dieser Arbeit kann die Bemerkung gemacht werden, dafs auf die Bereitung der analysirten Salze nicht Kritik genug verwendet zu sein scheint, um Verbindungen von Gemengen zu unterscheiden, z. B.

nicht auf gleichzeitige Fällung von basischem Salz mit Oxydhydrat, Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft beim Auswaschen u. dgl.; ferner, daſs bei den schwierigeren Analysen die Methode nicht angegeben ist. Arbeiten über die Zusammensetzung basischer Salze sind verdienstlich, sie erfordern aber mehr Gründlichkeit und weit gröſsere Beurtheilung als viele Arbeiten, die für die Wissenschaft von gröſserer Wichtigkeit scheinen können. Fängt man einmal an, sie auf die leichte Art zu behandeln, wie sie Kühn, Schindler u. a. einzuführen angefangen haben, so kann die Wissenschaft bald mit einer Menge falscher Angaben überhäuft werden, deren Unrichtigkeit erst spät entdeckt wird, da sie im Allgemeinen nicht Interesse genug haben, um mit all dem Verlust von Zeit, wie ihn eine volle Genauigkeit verlangt, wiederholt zu werden.

Jodblei. Lassaigne *) hat die Löslichkeit des Jodblei's untersucht. Bei +20° enthält eine gesättigte Lösung 0,0017, bei +27° 0,002, und bei +100° 0,0039.

Basisches chromsaures Bleioxyd. Wöhler und Liebig **) haben eine Methode angegeben, um auf trocknem Wege basisches chromsaures Bleioxyd von so lebhaft rother Farbe darzustellen, daſs es als Malerfarbe den Zinnober ersetzen kann. In dieser Absicht trägt man ein ganz reines neutrales chromsaures Bleioxyd nach und nach in, bei schwacher Glühhitze schmelzenden, reinen Salpeter. Es verbindet sich alsdann ein Theil der Chromsäure mit dem Kali und treibt die Salpetersäure unter Aufbrausen aus. Die Masse wird schwarz, da das gebildete basische Salz bei dieser Tempera-

*) Journ. de Ch. med. VII. 364.

**) Poggend. Annalen, XXI. 580.

tur schwarz ist. Noch ehe aller Salpeter zersetzt ist, unterbricht man die Operation, läfst das gebildete basische Salz sich zu Boden setzen, giefst die geschmolzene Salzmasse ab, läfst den Rückstand erkalten, und laugt ihn mit schnell erneuerten Portionen Wasser aus. Für die Höhe der Farbe ist es von Wichtigkeit, 1) dafs die Hitze beim Schmelzen nicht zu stark werde, wodurch die Farbe einen Stich ins Bräunliche bekommt; 2) dafs die Salzlösung so schnell wie möglich von der Farbe abgegossen werde, was ganz leicht ist, da das Pulver sich sehr rasch absetzt. Durch zu lange Berührung derselben mit der Lauge bekommt es einen Stich ins Gelbe. Richtig bereitet, hat es eine prächtig zinnoberrothe Farbe.

Chromgelb.

Nach Liebig *) erhält man chromsaures Bleioxyd am schönsten und wohlfeilsten, wenn man feuchtes schwefelsaures Bleioxyd mit einer kalten Auflösung von chromsaurem Kali übergiefst und wohl umrührt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist oft in den Färbereien in Menge zu haben, wo es gewöhnlich als nicht weiter anwendbar weggeworfen wird.

Essigsaures Bleioxyd.

Matteuci **) hat gezeigt, dafs wasserhaltiges essigsaures Bleioxyd bei +57°,5 schmilzt, bei ungefähr 100° ins Kochen geräth, und zuletzt wasserfreies neutrales Salz zurückläfst. Bei +280° schmilzt das wasserfreie Salz, geräth ins Kochen, und wird dann erst bei +525° fest, wo es eine schmutzig weifse Masse hinterläfst, die $Pb^3\bar{A}$ ist. Diese Angaben können unmöglich richtig sein. So oft man versucht, Bleizucker in der Wärme wasserfrei zu machen, so riecht das ganze Zimmer nach

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 258.

**) Journ. de Ch. med. VII. 419.

Essigsäure; aus dem wasserfreien Salz geht keine Essigsäure fort, ohne dafs Blei reducirt und wasserhaltige Essigsäure gebildet wird, und sollte wohl die Säure des basischen Salzes bei einer so hohen Temperatur wie +500 unzersetzt bleiben?

Kühn *) hat sich vorgesetzt zu beweisen, dafs ich bei meiner Analyse des basischen essigsauren Bleioxyds einen Fehler gemacht habe, und dafs darin 1 At. Säure nicht, wie ich gefunden hatte, 3 Atome, sondern 2 At. Basis aufnehme. Kühn's Analyse wurde also angestellt: 5 Th. Bleizucker und 7 Th. Bleiglätte wurden mit 48 Th. Wasser geschüttelt und eine Stunde lang stehen gelassen. Es war nun ein steifer Brei entstanden, der mit mehr Wasser angerührt und von dem ungelösten Oxyd abgegossen wurde; letzteres betrug 4,04 Th., es waren also 2,96 aufgelöst. Die Rechnung ist leicht. Ich sollte doch wohl mit Recht verlangen können, dafs derjenige, welcher mich widerlegen will, diefs mit Versuchen thue, die mindestens eben so gut angestellt sind, als die meinigen. Ich habe meine Versuche hinlänglich genau beschrieben **), bei Vergleichung derselben mit Kühn's Arbeit kann man leicht einsehen, dafs ich von so liederlichen Analysen, wie diese, nicht widerlegt werde. Ueberdiefs hat Liebig gezeigt, dafs selbst nach Kühn's Methode, wenn man sie mit Genauigkeit anwendet, ein mit meiner Analyse übereinstimmendes Resultat erhalten wird ***).

Quecksilberbromür.

In Betreff einiger Doppelsalze von Quecksilber-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 236.

**) Annales de Chimie, XCIV. 297.

***) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 124.

bromür, die ich der Ordnung wegen hier anführe, verweise ich auf Bromstrontium, p. 136.

Jodquecksilber.

Berthemot *) gibt als die beste Bereitungsweise der beiden Verbindungen des Quecksilbers mit Jod an, dafs man die Bestandtheile in richtigem Verhältnifs abwägen und zusammenreiben soll, während man die Masse mit starkem Alkohol gelinde feucht erhält, welcher, indem er beständig neues Jod auflöst, die Vereinigung des freien Quecksilbers mit Jod veranlafst. Besonders bei der Bereitung des Jodids darf man den Alkohol nur sparsam anwenden, wenn man den, zufolge der Erhitzung der Masse, entstehenden Verlust an Jod vermeiden will. Saladin **) hat gezeigt, dafs das Jodid sowohl in Wasser, als Alkohol und Aether löslich ist. Wasser nimmt 0,0039, Alkohol 0,0027, und Aether 0,0013 auf. Beim Verdunsten setzt es sich in rothen Punkten ab, die sich unter dem Microscop als rhomboïdale Tafeln zeigen.

Quecksilbercyanid.

Liebig ***) gibt an, dafs wenn Berlinerblau mit Quecksilberoxyd gekocht, die gelbe Auflösung abfiltrirt und eingetrocknet, und der Rückstand wieder in Wasser gelöst wird, man alsdann aus dieser Auflösung vollkommen farblose Krystalle erhält, ohne dafs man weder mit Quecksilber zu kochen, noch mit Blausäure zu neutralisiren braucht. Diese Angabe würde inzwischen voraussetzen, dafs man überschüssiges Berlinerblau angewandt habe, indem sonst nicht einzusehen ist, wie das Eintrocknen zur Abscheidung von, mit dem Cyanid verbundenen, Quecksilberoxyd beitragen kann.

*) Journal de Pharm. XVII. 456.

**) Journal de Ch. med. VII. 530.

***) Geiger's Magazin, XXXIII. 41.

Kühn *) gibt an, dafs wenn man die w
rige Auflösung von einem Atomgewicht Quecksil
cyanid längere Zeit mit Quecksilberoxyd kocht,
Gewicht von 3 Atomen Oxyd aufgelöst wird,
dafs das basische Salz aus $Hg\,Cy + 3\dot{Hg}$ beste

Cyanquecksilber mit Bromüren.

Die doppelten Haloïdsalze sind mit einer ne
Klasse bereichert worden, nämlich mit Verbin
gen von Cyanquecksilber mit verschiedenen
müren. Sie sind von Berthemot **) beschrie
Man erhält sie durch blofse Vermischung der
sungen und Abdampfen zur Krystallisation. C
quecksilber-Bromkalium ist in kaltem Wa
schwerlöslich, so dafs es beim Vermischen der
lösungen niederfällt. Krystallisirt aus einer in
Wärme gesättigten Auflösung in grofsen, dü
perlmutterglänzenden Schuppen. Etwas löslich
Alkohol. Von Salpetersäure zersetzbar in salp
saures Kali, Quecksilberbromid und Cyanwa
stoffsäure. Mit den löslichen Salzen der vege
lischen Salzbasen werden schwerlösliche Verbin
gen ihres bromwasserstoffsauren Salzes mit Qu
silbercyanid gefällt. Das Kaliumsalz besteht aus
$+ 2\,Hg\,Cy + 4\dot{H}$. Das *Natriumsalz* ist leichtlö
krystallisirt in langen, dünnen, silberweifsen Na
die in der Luft unklar werden; in Alkohol l
löslich. Besteht aus $Na\,Br + 2\,Hg\,Cy + 3\dot{H}$.
Bariumsalz krystallisirt in dünnen, rechtwink
Blättern, sowohl in Wasser als Alkohol löslich.
$Ba\,Br + 2\,Hg\,Cy + 6\dot{H}$. Das *Strontiumsalz* kry
lisirt in rhomboïdalen Blättern, in Alkohol und W
ser löslich, in der Luft mit Beibehaltung der F

*) N. Jahrb. der Ch. u. Phys. 1831. I. 240.

**) Poggend. Annal. XXII. 620.

verwitternd. Hat gleiche Zusammensetzungsformel und Wasseratome wie das Bariumsalz. Das *Cinchoninsalz* ist in Wasser und Alkohol schwerlöslich, schmilzt unter +100°, und sieht nachher wie ein gelber Firnifs aus. Schmeckt zugleich nach Cinchonin- und nach Quecksilber-Salz, und besteht aus 1 At. bromwasserstoffsaurem Cinchonin und 2 At. Quecksilbercyanid.

Quecksilbercyanid mit Jodkalium.

Apjohn *) hat ein analoges Doppelsalz mit Jodkalium hervorgebracht. In kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem. Es krystallisirt in perlglänzenden, feinen, vierseitigen Prismen, wird nicht von Alkali zersetzt, Salzsäure aber bildet damit Chlorkalium, Blausäure und Quecksilberjodid. Es ist KI+2HgCy.

Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Phillips **) hat eine Analyse des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds versucht, worin er fand 12,6 Schwefelsäure und 86,9 Quecksilberoxyd (0,5 Verlust). Hieraus schliefst er, dafs dieses Salz aus 3 At. Schwefelsäure und 8 At. ***) Quecksilberoxyd besteht. Merkwürdigerweise versuchte er nicht, vor Aufstellung einer so wenig wahrscheinlichen Zusammensetzungsformel, sein basisches Salz so lange zu waschen, bis alle saure Reaction im Waschwasser verschwunden war. Sein basisches Salz wurde dadurch erhalten, dafs er 200 Gran schwefelsaures Quecksilberoxyd mit ungefähr $\frac{1}{4}$ Quart (about a quart) kaltem Wasser anrührte; 141 Gran blieben ungelöst, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. Aus der abgegossenen Flüssigkeit

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 401.

**) A. a. O. p. 205.

***) Phillips sagt 4 Atome, nimmt aber jedes Atom gleich schwer mit 2 an.

wurden beim Erwärmen noch 8,4 Gran basisches Salz niedergeschlagen. Was in der Lösung blieb, war hauptsächlich Schwefelsäure mit ganz wenig Quecksilberoxyd. Phillips hat auch das kohlensaure Quecksilberoxyd untersucht, dessen Zusammensetzung er mit der von Setterberg in den Vetenskaps-Acad. Handlingar 1829, p. 127., angegebenen übereinstimmend fand.

Weinsaures Quecksilberoxydul-Kali.

Carbonell und Bravo *) haben das weinsaure Quecksilberoxydulkali untersucht. Es wird durch Kochen von saurem weinsauren Kali mit Oxyd oder Oxydul erhalten. Im ersteren Falle entwickelt sich Kohlensäuregas, indem sich das Oxyd in Oxydul verwandelt. Läfst man die gesättigte Auflösung erkalten, so fällt weinsaures Quecksilberoxydul nieder; dampft man sie aber sogleich ab, so erhält sich die Verbindung, die nach dem Abdampfen eine gummiähnliche, zerfliefsliche Masse bildet. Sie reagirt gewöhnlich etwas alkalisch, indem vom Oxydul eine kleine Menge Weinsäure zersetzt worden ist. Die Masse hat eine grauliche Farbe, schmeckt metallisch, und soll weder durch Alkali, noch Schwefelwasserstoff oder dessen Salze zersetzt werden.

Bromplatin-Kalium und -Natrium.

Von Bonsdorff **) hat die Doppelsalze untersucht, die das Platinbromid mit Bromkalium und Bromnatrium bildet. Die Analyse des ersteren Salzes ist schon im Jahresb. 1831, p. 126., mitgetheilt. Das Natriumsalz besteht aus $NaBr + PtBr^2 + 6\dot{H}$. Diese beiden Salze sind mit den entsprechenden Chlorsalzen isomorph.

---

*) Journal de Ch. med. VII. 161.

**) Brieflich mitgetheilt.

Bromgoldkalium.

Bei dieser Gelegenheit hat derselbe auch das Bromgoldkalium analysirt; es ist $K\,Br + Au\,Br^3 + 5\dot{H}$, oder gleich zusammengesetzt mit dem entsprechenden Chlorsalz, mit dem es isomorph ist. Wie dieses, verwittert es auch. Löst man das verwitterte Salz in wasserfreiem Alkohol auf, und verdunstet bei gelinder Wärme, so setzt sich das wasserfreie Salz in goldgelben Krystallen von derselben Farbennüance, wie das wasserhaltige Salz, ab. Sie bilden sechsseitige Prismen, die ein schiefes rhombisches Prisma, mit schieferen Winkeln als das wasserhaltige Salz, zur Basis haben.

Schwefelsaures und phosphorsaures Antimonoxyd.

Brandes *) hat die Zusammensetzung des schwefelsauren und des phosphorsauren Antimonoxyds untersucht. Er vermischte neutrales schwefelsaures Antimonoxyd mit seinem doppelten Gewichte Wassers, und setzte allmählig so lange Schwefelsäure hinzu, bis Alles aufgelöst war. Aus dieser Lösung wurde dann mit Wasser ein basisches Salz gefällt, welches aus 90,72 Oxyd und 9,28 Säure, d. h. $\dddot{Sb}^3\dddot{S}$, bestand. Als dieses Salz mit kochendem Wasser behandelt wurde, konnte der gröfste Theil der Schwefelsäure ausgezogen werden. Nach einmaligem Kochen mit Wasser behielt es nur 1 p. C. Säure. — Durch Auflösen von Antimonoxyd in überschüssiger Phosphorsäure, konnte ein krystallisirtes Salz erhalten werden, welches, nach der Analyse, neutrales Salz war, $=\dddot{Sb}^2\overset{.....}{P}^3 + 2\dot{H}$. Bei Behandlung dieses Salzes mit kaltem Wasser wurde es mit Zurücklassung eines weifsen Pulvers zersetzt, welches 81 Th. Oxyd und 19 Th. Säure enthielt $=\dddot{Sb}^2\overset{.....}{P}$. Nach dem Auskochen mit Wasser ent-

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 201.

hielt dieses Salz nur noch 10,312 Säure auf 89,4 Oxyd. Dies entspricht $\dddot{S}b^4\ddot{\ddot{P}}$; da dasselbe aber nur einmal mit Wasser gekocht, und nicht mit kochendem Wasser ausgewaschen wurde, so könnte es ganz wohl ein Gemenge von Oxyd mit basischem Salz sein, indem das mit kaltem Wasser erhaltene basische Salz schon der höchste Grad von basischen phosphorsauren Salzen ist.

Tellurchlorür.

H. Rose *) hat eine niedrigere Verbindungsstufe zwischen Chlor und Tellur, als die bisher bekannte ist, entdeckt. Man erhält sie, wenn man Tellur oder auch Tellursilber ganz stark in einem schwachen Strom von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich dabei ein violetter Dampf, der sich auf den kälteren Apparat als ein schwarzer Körper condensirt. Dieses Chlortellur raucht nicht an der Luft, und wird von Wasser in der Art zersetzt, dafs sich ein Gemenge von Telluroxyd und Tellurmetall abscheidet. Das Chlorür ist flüchtiger als das Chlorid, welches ein weifser, fester Körper ist, und kann vermittelst vorsichtig angewandter Hitze von letzterem abdestillirt werden, wenn sie, wie schwer zu vermeiden ist, zusammen gebildet werden. Dieses Chlorür besteht aus 1 At. Tellur und 1 Doppelatom Chlor, $=$ Te€l.

Chemische Analyse. Quantitative Scheidung von Brom u. Chlor.

Zur quantitativen Scheidung von Chlor und Brom schlägt Löwig **) vor, das trockene Gemenge von Chlorür und Bromür so lange in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen, als mit dem Chlor noch Brom wegzugehen scheint. Die Gase werden in kaustischem Kali aufgefangen, wobei sich Chlorka-

*) Poggend. Annal. XXI. 444.

**) Geiger's Magazin, XXXIII. 10.

kalium und bromsaures und chlorsaures Kali bilden. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Es fällt dann ein Gemenge von Chlorsilber und von bromsaurem Silberoxyd nieder. Der Niederschlag wird getrocknet, und darauf bestimmt wie viel Sauerstoffgas er beim Glühen entwickelt. — In jeder Hinsicht besser ist jedoch, den ausgewaschenen, noch nassen Niederschlag in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser zu übergiefsen und damit gelinde zu digeriren. Die Baryterde verbindet sich dann mit der Bromsäure und scheidet das Silberoxyd ab, ohne dabei das Chlorsilber zu zersetzen *). Die Lösung wird abfiltrirt, die Baryterde mit Kohlensäuregas niedergeschlagen, und der bromsaure Baryt durch Abdampfen erhalten, worauf er mit etwas Alkohol von 0,84 abgewaschen werden kann. Oder man kann auch die Baryterde mit Salpetersäure sättigen und daraus bromsaures Silberoxyd niederschlagen. Zur gehörigen Brauchbarkeit dieser Probe ist erforderlich, dafs das bromsaure Silberoxyd in Wasser völlig unlöslich sei, so dafs sich der gemengte Niederschlag ohne Verlust auswaschen läfst. Diefs habe ich nicht untersucht. Löwig scheint seine Unlöslichkeit anzunehmen.

Quantitative Scheidung von Chlor und Jod.

Es ist klar, dafs man dasselbe Verfahren zur Scheidung von Jod und Chlor anwenden kann, wenn man das von Kali aufgenommene Chlorjod, nach

*) Wird Chlorsilber mit Barytwasser digerirt, so wird es nach einiger Zeit dunkler und zuletzt roth. Sättigt man alsdann das Barytwasser mit Salpetersäure, so wird es nach einer Weile milchig. Bei Gegenwart eines andern Silbersalzes, welches vom Barytwasser zersetzt wird, findet diese, an sich unbedeutende Reaction nicht statt

der Neutralisirung des Alkali's, mit Chlorbarium mischt, wodurch jodsaurer Baryt gefällt wird.

Bestimmung kleiner Quantitäten Salpetersäure.

Döbereiner *) gibt folgende Methode zur Bestimmung kleiner Quantitäten Salpetersäure in Flüssigkeit an. Man vermischt dieselbe mit gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, bringt sie in eine graduirte Röhre über Queck Alsdann läfst man ein wenig Kupfer hinzu un wärmt das Gemenge. Es bildet sich schwefel Kupferoxyd und Stickoxydgas. Das Volumen letzteren wird gemessen und daraus die Menge Salpetersäure berechnet.

Trennung von Kali und Natron.

Serullas **) hat gezeigt, dafs die Ueber säure aus den Auflösungen von gemengten und Natronsalzen, wenn sie nicht zu verdünnt überchlorsaures Kali niederschlägt, und dafs Eigenschaft zur Trennung der beiden Alkalie Analysen benutzt werden kann. Aus Chlo schlägt man mit überchlorsaurem Silber Chlo nieder, filtrirt und verdampft zur Trockne. Al zieht Natron- und Silberoxyd-Salze aus und läfst das Kalisalz. Nach dem Abdampfen der hol-Lösung und Zersetzen des überchlorsaure zes durch Erhitzen, erhält man durch Behand Wasser Chlorsilber und Chlornatrium. Dab jedoch zu erinnern, dafs die Anwendung von P chlorid zur Trennung dieser Alkalien nicht we zuverlässig und bedeutend weniger kostbar ist.

Aus schwefelsauren Salzen wird die Säure überchlorsaurem Baryt niedergeschlagen. Durch loge Behandlung erhält man das Natron- und salz in Alkohol gelöst, und nach Verdunstung

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 478.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 297.

...sen müssen die Salze in schwefelsaure verwan... werden. — Wiewohl diese Methoden gewifs ... den schon früher gebräuchlichen vorzuziehen ..., so können doch Fälle vorkommen, wo sie ...r als andere passen, und wo also die Kennt... derselben von Werth ist.

Trennung von Strontianerde und Baryterde.

...Als eine zuverlässige und leicht anwendbare Me...e, Baryterde und Strontianerde von einander ...nnen, gibt Liebig *) an, dafs man ihre ge...te Auflösung mit jodsaurem Natron niederschla... soll, welches die Baryterde bis auf die letzte ... als jodsaure Baryterde niederschlägt, während ...jodsaure Strontianerde aufgelöst bleibt. Diese ...nungsweise hat darin vor der mit Kieselfluor...rstoffsäure einen Vorzug, dafs dadurch nicht ...zu untersuchenden Substanz ein feuerbeständi... Körper eingemischt wird, durch den Irrthümer ...hen können.

Quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Kalk.

Döbereiner **) gibt folgende Methode an, ...len Kalk quantitativ zu bestimmen, wenn bei ... Analyse die erhaltene oxalsaure Kalkerde so ...g ist, dafs sie sich nicht mit Sicherheit zum ...igen sammeln läfst: Man läfst den oxalsauren ... sich absetzen, spült ihn einige Mal mit Was...ab, und spült ihn alsdann in einen kleinen Gas...wickelungsapparat, worin er mit ein wenig rei... und kohlensäurefreiem Braunsteinpulver und ...en Tropfen verdünnter Schwefelsäure vermischt ... Man erwärmt nun, wobei sich Kohlensäure... entwickelt, welches man über Quecksilber auf..., und zu dessen völliger Austreibung man zu... die Masse zum Kochen erhitzt. Das Gas wird

*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXIV. 31.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 100.

gemessen, die Kohlensäure absorbirt und die Menge des Absorbirten bestimmt. 1 Gran Kalkerde entwickelt, in Gestalt von oxalsaurem Kalk, eine Quantität Kohlensäuregas, welches bei 0° Temperatur und 0,76m Barometerhöhe denselben Raum wie 766 Gr. Wasser einnimmt, wodurch es also möglich wird, der richtigen Quantität näher zu kommen, als auf andere Weise.

Trennung des Eisenoxyds von Eisenoxydul und einigen anderen Oxyden.

Eine Methode, Eisenoxyd und Eisenoxydul so quantitativ von einander zu trennen, dafs man sich völlig darauf verlassen könnte, wurde schon lange gewünscht. H. Rose's und Mosander's Methoden habe ich im Jahresb. 1831, pag. 158., erwähnt. Eine neuere, von mir angewandte, ist folgende: Man verbindet das Eisenoxyd-Oxydul mit Salzsäure, indem man dabei seine höhere Oxydation auf Kosten der Luft vermeidet, und digerirt die Lösung in einer verschlossenen Flasche mit einer abgewogenen Quantität pulverförmigen Silbers *), bis das Gemische farblos geworden ist. Das Eisenchlorid wird vom Silber in Chlorür verwandelt, und das Silber hat hernach, zufolge des aufgenommenen Chlors, an Gewicht zugenommen, aus dessen Quantität der Gehalt an Eisenoxyd leicht zu berechnen ist.

Ein dem Anschein nach leichteres und allgemeiner anwendbares Mittel zu diesem Endzweck ist von Fuchs **) entdeckt worden. Es besteht darin, bei Ausschlufs der Luft, das in einer Säure aufgelöste Gemische von Oxyd und Oxydul mit koh-

*) So wie es erhalten wird, wenn man geschmolzenes Chlorsilber unter Wasser mit Zink zersetzt, mit Salzsäure auskocht, zu Pulver reibt, mit kochendem Wasser auswäscht, trocknet und erhitzt.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 188.

lensaurer Kalkerde oder mit Magnesia alba zu digeriren; dabei wird das Eisenoxyd niedergeschlagen, das Oxydul aber nicht, und es ist dabei gleichgültig, ob die Säure Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure ist. Am leichtesten ist der kohlensaure Kalk anzuwenden, wozu man sowohl das Pulver der reinen, natürlich vorkommenden Arten, als auch den mit kohlensaurem Alkali gefällten nehmen kann. Magnesia wendet man an, wenn das Salz ein schwefelsaures ist, um die Absetzung von Gyps zu verhindern. Der einzige Fehler, dem diese Methode unterworfen sein kann, ist die Oxydation von Oxydulsalz in der Flüssigkeit, die man natürlicherweise mit aller Sorgfalt zu verhindern hat. Das mit einer kohlensauren Erde gefällte Eisenoxyd erhält man, mit jener gemengt, in Gestalt eines schleimigen, basischen Salzes; man läfst es sich absetzen, giefst das Klare ab, schüttet gekochtes Wasser auf, indem man das Gefäfs damit anfüllt, läfst wieder absetzen, und wiederholt diefs noch einmal, ehe man die Masse zum Auswaschen auf das Filtrum bringt, weil sie sonst so leicht das Papier verstopft, dafs bei dem langsamen Filtriren sich das Oxydulsalz auf Kosten der Luft oxydirt und sich basisches Oxydsalz niederschlägt. — Die weiteren Abscheidungs- und Bestimmungsarten sowohl des Oxyds als Oxyduls sind die gewöhnlichen.

Dieselbe Methode kann man zur Trennung des Eisenoxyds von anderen Oxyden, die nur ein Atom Sauerstoff enthalten, anwenden, so oft nämlich diese Oxyde nicht eine grofse Neigung haben, mit der zu ihrer Auflösung angewandten Säure basische Salze zu geben. Demnach kann man mit einer kohlensauren Erde Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd abscheiden; aber

nicht von Kupferoxyd. Basen, welche 3 At. Sa-
stoff enthalten, werden, gleich dem Eisenoxyd,
kohlensauren Kalk gefällt, z. B. Uran-, Ma-
und grünes Chromoxyd (sogenanntes Oxydul).
ist klar, dafs wenn zugleich Arseniksäure oder
phorsäure vorhanden sind, diese alsdann in de-
kohlensaurem Kalk bewirkten Niederschlag
chen sind.

Liebig *) hat diese Angaben wiederhol-
bestätigt, mit dem Zusatz, dafs zur Trennu-
Eisenoxyds von Kobalt-, Nickel- oder M-
oxydul weder Magnesia noch kohlensaurer
angewendet werden können, weil jene Meta-
von letzteren ebenfalls gefällt werden **).

Trennung von Blei und Wismuth.

Blei von Wismuth trennen zu können, ist
ein analytisches Desideratum gewesen. Laugi-
hatte angegeben (Jahresb. 1829, p. 187.), da-
Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak l-
und dadurch von dem Bleioxyd zu trennen se-
Anwendung dieser Methode zur Trennung ei-
türlichen Gemenges von Bleioxyd und Wi-
oxyd fand ich dieselbe bestätigt; allein auf V-
lassung von H. Rose's bestimmter Angabe
dafs Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoni-
löslich sei, wiederholte ich den Versuch und
Rose's Angabe richtig. In dem von mir in
lensaurem Ammoniak aufgelösten Wismuthoxy-
sich dann Phosphorsäure und Arseniksäure,
Gegenwart die Löslichkeit in kohlensaurem A-
niak wohl zuzuschreiben ist. Indessen hatte ich
Gelegenheit, das Verhalten näher zu untersu-

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 111.

**) Annalen der Pharmacie, I. 242.

***) Handbuch der analyt. Chemie, 2te Aufl. I. 83.

Elsner *) hat nun eine andere Methode angegeben, die darin besteht, dafs man das Metallgemische in Salpetersäure auflöst, und der Auflösung so lange chromsaures Kali hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das Blei wird als chromsaures niedergeschlagen und das Wismuthsalz bleibt aufgelöst. Liebig **) bemerkt, diese Methode sei in sofern unzuverlässig, als das chromsaure Blei in einem gewissen Grade in Salpetersäure auflöslich ist. Dagegen fand Liebig, dafs die gemischte Auflösung, wenn man ihr kohlensauren Kalk zusetzt, so lange als noch Aufbrausen entsteht, alles Wismuthoxyd absetzte, das Bleioxyd aber aufgelöst behielt. In der Wärme darf der Versuch nicht geschehen, weil sonst auch Bleioxyd gefällt wird.

Trennung von Antimon und Zinn.

Als eine bequeme Methode, Zinn von Antimon zu trennen, gibt Gay-Lussac ***) folgende an: Man löst das Gemische in Salzsäure auf, und schlägt dann aus dieser Auflösung das Antimon auf Zinn nieder. War die Quantität des Metallgemisches bekannt, so erhält man durch Wägung des Antimons die Quantität des Zinns.

Entdeckung von Metallgiften in organ. Substanzen.

Wackenroder †) schlägt folgende Methode vor, um aus Gemengen von organischen Substanzen solche Metall-Verbindungen auszuziehen, die als Gifte beigemischt sein können. Man vermischt die organische Materie mit chlorigsaurem Kalk und Salzsäure, und digerirt sie mit einander, wobei das Metall, wenn es als Schwefelmetall vorhanden war, in der Säure aufgelöst wird. Die filtrirte Auflösung

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 263.

**) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 114.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 222.

†) Brandes Archiv, XXXIX 1.

wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, welches gewisse Metalle niederschlägt; nach dem Filtriren wird sie mit Ammoniak gesättigt, welches Schwefelzink, Schwefeleisen und ähnliche, durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällbare, Metalle abscheidet. Das auf die eine oder andere Weise gefällte Schwefelmetall wird nach den gewöhnlichen Vorschriften behandelt, indem man sich schon durch sein Ansehen auf die Erkennung seiner Natur leiten läfst.

Die chemischen Formeln.

Ueber die chemischen Formeln sind in englischen Journalen einige Meinungen geäufsert worden. Die Gelehrten dieser Nation, wenig bekannt mit fremden Sprachen, bekommen erst spät Kenntnifs von den Fortschritten der Wissenschaft in anderen Ländern, und finden stets Vorwände zur Vertheidigung dieser Trägheit, unter welchen nicht selten der vorkommt, dafs es *foreign* (ausländisch) ist, was dann entweder höchst wichtig oder schon etwas alt sein mufs, um allgemeinere Aufmerksamkeit zu gewinnen *). Ich habe im Jahresb. 1824, p. 119., der

*) Folgende Anekdote mag als Probe dienen. Mehrere englische Gelehrte hatten sich über den abnehmenden Flor der Wissenschaften in England beklagt. In Beziehung hierauf äufserte Sir John Herschell in einer Druckschrift: »Who can tell us any thing of the sulphosalts?« Um zu zeigen, dafs eine solche Klage ungegründet sei, hat Daniell diese Frage folgendermafsen beantwortet (Introductory Lecture delivered in Kings College, London, Oct. 11. 1831. p. 12 — 13.): »Ich habe mich in der Nothwendigkeit befunden, mit Sorgfalt die von den ausgezeichnetsten Verfassern aufgestellten Lehrgebäude in der Wissenschaft einer Kritik zu unterwerfen, um davon diejenigen anzunehmen, welche die Fortschritte meiner Eleven fördern, und das Behalten im Gedächtnifs erleichtern können. Dabei wurde meine Aufmerksamkeit vorzüglich von der, von Berzelius vorgeschlagenen, neuen Nomenclatur und Einthei-

Einwürfe erwähnt, die man gegen die von mir eingeführten chemischen und mineralogischen Formeln gemacht hat; sie sind von Whewell *) wieder vorgebracht worden, der hauptsächlich hervorhebt, dafs diese Formeln den algebraischen gleichen, ohne nach denselben Regeln, wie diese, gemacht zu sein, weshalb sie für einen Jeden, der ein bischen Algebra weifs, unangenehm sein müssen; auch seien sie keine einfache Darlegung des Resultates einer Analyse, sondern affectirten bestimmte Verbindungsweisen zu erkennen zu geben. Er hat nun ein neues System von chemischen Zeichen erfunden, welches nicht dieselben Fehler hat. Als Beispiel möge Folgendes angeführt werden: C Kalk, Cu Kupferoxydul, Cuu Kupferoxyd, Cr Chromoxyd, cr' Chromsäure, Pb Bleioxyd, Pbs Mennige, Pbb braunes Bleioxyd, Tuu Wolframoxyd, tu' Wolframsäure, s' Schwefelsäure, s schweflige Säure, fl Fluorwasserstoffsäure, etc. Als Probe seiner Formeln, die eigentlich nur zum Gebrauche in der Mineralogie bestimmt sind, theilt er selbst folgende mit (die meiner vom gewöhnlichen Granat $= fs + As$ entspricht): $= (2si + 3o + 3fe + 2o) + 2(si + 3o + al + 3o)$, oder auch $= 4si + 3fe + 2al + 24o$. — Tot capita, tot sensus. — Whewell schliefst seine Abhandlung mit einer Ermahnung an die englischen Chemiker: «to purify

lung, in welcher Schwefelsalze eine wichtige Abtheilung einnehmen, in Anspruch genommen. Das Resultat meiner Prüfung war, dafs ich eine Veränderung verwerfen mufs, welche, indem sie eine Klasse von Verbindungen, die schon unpassend grofs ist, unnöthigerweise ausdehnt, die Schwierigkeiten für den Anfänger vermehrt.

*) Journ. of the roy. Inst. I. 437.

and improve the *foreign* system.» Prideaux*) hat einige Einwendungen gegen Whewell's Bemerkungen gemacht, und richtig zu zeigen gesucht, dafs mit einer Formel ein leichtfafslicher Ausdruck einer Zusammensetzungsidee beabsichtigt wird.

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 104.

Mineralogie.

In der Grube Graf-Jost-Christians-Zeche auf Harz hat Zinken*) ein neues Antimonerz gelen. Es kommt dem Zinkenit nahe, und scheint, dieser, unterantimonschwefliges Schwefelblei mit s Schwefelsilber zu sein.

Neue Mineralien. a) Metallische. Neues Antimonerz.

Henning**) hat einen Tennantit aus einer rlich eröffneten Grube, Trevisane Mine in Gwens Versammlung in Cornwall, untersucht. Er bet aus Arsenik 11,5, Kupfer 48,4, Eisen 14,2, wefel 21,8 (Quarz und Gangart 5,0). — Wenn e Analyse einigen Grad von Glaubwürdigkeit hat, sich nicht beurtheilen läfst, da die angewandte thode nicht mitgetheilt ist, so wäre diese Verdung basisches unterarsenikschwefliges Schwefelfer und Schwefeleisen.

Neuer Tennantit.

Johnston***) hat zu Wanlockhead in Schottd einige Arten von vanadinsaurem Bleioxyd entkt. Die eine Art kommt auf Gallmei vor in Get stecknadelkopfgroſser Wärzchen; es ist schmug weiſs, und gleichsam wie mit einem blaſsrothen lver bepudert, es hat harzähnlichen Bruch und gefähr 7,0 spec. Gewicht. — Das andere ist warz und sieht wie ein erdiger Braunstein aus. Ein drittes, wovon Johnston Exemplare für k. Sammlung der schwed. Akademie geschickt t, ist noch nicht beschrieben. Es ist richtig kry-

Vanadinsaures Bleioxyd.

*) Poggend. Annalen XXII. 492.

**) Phil. Mag. and Annals of phil. X. 157.

***) Ed. Journ. of Science N. S. V. 166.

stallisirt, orangefarben, und scheint zweifach vanadinsaures Bleioxyd zu sein. Keines dieser Mineralien ist bis jetzt analysirt.

Plumbocalcit. Unter dem Nahmen *Plumbocalcit* hat Johnston *) ein bei Wanlockhead gefundenes Mineral beschrieben, welches aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Bleioxyd besteht. Es ist im primitiven Rhomboëder des Kalkspaths krystallisirt, und kommt sowohl durchsichtig als undurchsichtig vor. Es besteht aus 92,2 kohlensaurem Kalk und 7,8 kohlensaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen geht die Kohlensäure des letzteren weg, wodurch die Probe eine röthliche Farbe bekommt. Dieses Mineral bietet einen interessanten Beweis der Isomorphie des Bleioxyds mit dem Rhomboëder der Kalkerde dar.

Pelokonit. Unter dem Nahmen *Pelokonit* (von πελος braun, und κονις Pulver) hat Richter **) ein unkrystallisirtes Mineral, welches in Chili mit Malachit und Kupfergrün vorkommt, beschrieben. Es enthält Phosphorsäure, Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd. Es ist schwarzblau, gibt einen leberbraunen Strich, hat muschligen Bruch und schwachen Glanz. Spec. Gewicht zwischen 2,5 und 2,57.

Wolchonskoit. Kämmerer ***) hat ein neues Mineral angeführt, welches im Gouvernement Perm in Sibirien, im Ochanskyschen Kreise gefunden und *Wolchonskoit* genannt worden ist. Es ist amorph, blaugrün, undurchsichtig, von muschligem Bruch; es fühlt sich etwas fettig an, gibt einen blaugrünen Strich und

---

*) Ed. Journ. of Science N. S. VI. 79.

**) Poggend. Annal. XXI. 590.

***) Leonhard's u. Bronn's Jahrb. für Mineralogie etc. II. 420.

klebt unbedeutend an der Zunge. Es besteht aus Kieselerde, Thonerde, Chromoxyd und Wasser.

b) Nichtmetallische. Xanthit.

Unter dem Nahmen *Xanthit* hat Thomson *) ein Mineral beschrieben, welches in blättrigen Massen und eingesprengten Körnern zu Amity, Orange County in New-York, vorkommt. Diese Körner sind durchscheinend und graugelb, und schmelzen vor dem Löthrohr unter einigem Aufblähen zu einer grünlichen, durchscheinenden Kugel. Die Lamellen haben, nach Mather, richtige Blätterdurchgänge, parallel mit den Flächen eines schiefen Prisma's mit rhombischer Basis. Es besteht aus Kieselerde 32,708, Kalkerde 36,308, Thonerde 12,280, Eisenoxyd 12,000, Manganoxydul 3,680, Feuchtigkeit 0,600 (Verlust 2,424). — Wenn diese Analyse etwas annähernd richtig ist, und wenn ein kleiner Theil des Eisenoxyds als Oxydul im Mineral enthalten war, so erhält man dafür folgende Formel:

$$2\left\{\begin{matrix}C\\mg\\F\end{matrix}\right\}S+\frac{A^2}{F^2}S.$$

Wörthit.

Ein neues Mineral, genannt *Wörthit*, ist von Hefs **) beschrieben worden. Es kam in einem scapolithaltigen Geschiebe in der Gegend von Petersburg vor. Es ist farblos, krystallinisch blättrig, in dünnen Kanten durchscheinend, von ungefähr 3,0 spec. Gewicht, härter als Quarz, schmilzt nicht vor'm Löthrohr, und löst sich, ohne völlig zu schmelzen, schwer und mit Aufbrausen in Soda auf. Im Kolben wird es durchsichtig und gibt Wasser. Mit salpetersaurem Kobalt wird es dunkelblau. Hefs fand es zusammengesetzt aus Kieselerde 40,58, Thonerde

*) Edinb. Journ. of Science N. S. IV. 372.

**) Poggend. Annalen XXI. 73.

53,80, Talkerde 1,00, Wasser 4,63. Er nimmt
es bestehe aus $AAq + 5 AS$.

Pyrargyllit. Nordenskiöld *) hat zwei neue Miner
aus Finnland entdeckt und analysirt. Das eine n
er *Pyrargyllit*, wegen seiner Eigenschaft, beim
hitzen Thongeruch zu geben. Es ist theils sch
leicht und glänzend, wie Sordawalith, theils
lich, körnig, oder roth und glanzlos. Es find
sehr selten rein in unkrystallisirten Massen,
Form sich bisweilen einem vierseitigen Prism
abgestumpften Kanten nähert. Oft ist es mit
Chloritschuppen durchzogen, so dafs es beim S
fen schillernd wird. Spec. Gewicht 2,505, H
bis 3,5. Von Salzsäure wird es vollständig ze
Es findet sich im Granit um und in Helsin
Die Analyse gab Kieselerde 43,93, Thonerde
Eisenoxydul 5,30, Talkerde mit etwas Manga
dul 2,90, Kali 1,05, Natron 1,85, Wasser
(Verlust 0,58). Nordenskiöld berechnet
die Formel:

$$\left.\begin{matrix} f \\ M \\ mg \\ N \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + 4 AS + 4 Aq.$$

Amphodelit. Das andere Mineral hat er *Amphodelit* ge
Es stammt aus dem Kalkbruch von Lojo her.
Krystallform hat viel Analogie mit der des
spaths; es ist hell röthlich, und im Bruch dem S
lith ähnlich, mit zwei Durchgängen, die einen
kel von 94° 19′ bilden. Seine Härte ist 4,5
sein spec. Gewicht 2,763. Es besteht aus Kiese
45,80, Thonerde 35,45, Kalkerde 10,15, Tal
5,05, Eisenoxydul 1,70, Feuchtigkeit (und Ve

*) Privatim mitgetheilt.

1,85. Nach Nordensköld kann seine Zusammensetzung ausgedrückt werden mit

$$\left.\begin{matrix} C \\ f \\ mg \end{matrix}\right\} S + 3AS.$$

Mehrere unbestimmte Mineralien.

Noch einige andere neue Mineralien findet man angedeutet, aber ohne die bestimmte Kritik der äufseren Charactere in Gemeinschaft mit der Beschaffenheit der Zusammensetzung, ohne die niemals eine Bestimmung, ob ein Mineral wirklich neu ist, für mehr als eine wahrscheinliche Vermuthung angesehen werden kann. Neue Mineralien der Art sind der *Striegisan* und *Monophan*, zur Klasse der Zeolithe gehörend, von Breithaupt angegeben *), der *Mengit* **) von Miask in Sibirien, und der *Monticellit* vom Vesuv, von Brooke ***) angegeben, *Berzeline* von Galloro bei la Ricca, unweit Rom, eine Art wasserfreier Zeolith, der schwer schmelzbar ist und mit Salzsäure gelatinirt, angegeben von Necker de Saussure †).

Bekannte Mineralien. Gediegen Platin.

Die Ausbeute an Platin, welches in Sibirien gefunden wird, vermehrt sich noch immer. Namentlich kommt es von Nischne-Tagilsk in grofser Menge; von den 55 Pud und 27 Pfund, welche in der letzten Hälfte des Jahres 1831 im Ural gewonnen wur-

---

*) N. Jahrb. f. Ch. u. Ph. 1831. II. 379.

**) Was Brooke Mengit nennt, ist eigentlich Breithaupt's Monazit (Jahresb. 1831, p. 169.); aber unter dem Nahmen Ilmenit (welches Titaneisen aus der Gegend des Ilmensee's ist) hat er ein wirklich neues Mineral beschrieben und gemessen, für welches Gust Rose den Nahmen Mengit beizubehalten vorschlägt (Pogg. Annal. XXIII. 364.)

***) Phil. Mag. and Ann. of Philos. X. 187 u 265.

†) Leonhard's und Bronn's Jahrbuch der Mineralogie II. 441.

den, rührten 54 Pud und 20 Pfund von Nischne-Tagilsk *).

Gediegen Gold u. silberhaltiges Gold.

G. Rose **) hat die Krystallformen des Goldes und Silbers untersucht, und hat gezeigt, dafs sie isomorph sind. Er hat 16 Varietäten des primitiven regulären Octaëders abgebildet, und mit Beispielen aus dem Mineralreich erläutert, dafs mehrere dieser Varietäten sowohl dem gediegenen Silber als dem gediegenen Gold gemeinschaftlich angehören, andere nur beim Gold beobachtet worden sind. Von dieser Untersuchung übergehend zu den im Mineralreich natürlich vorkommenden Legirungen von Gold und Silber, aus welchen der gröfsere Theil des gediegenen Goldes besteht, schien es, als müfste diese Gleichheit in der Form die Möglichkeit von Mischungen in unbestimmten Verhältnissen voraussetzen, ungeachtet die Verbindung krystallisirt gefunden wird, was aber wieder gegen die von Boussingault aus seinen Versuchen gezogenen Resultate (Jahresb. 1829, p. 208.) streitet, nach welchen es stets Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen wären. Rose hat nicht weniger als 24 Proben von gediegenem Gold analysirt, in welchen allen die Abweichung von geraden Atomverhältnissen offenbar war. Unter diesen war auch eine der von Boussingault untersuchten Proben, nämlich von Titiribi in Columbien. Boussingault hatte gefunden Gold 74 und Silber 26. Rose fand Gold 76,41 und Silber 23,12. Rose's Analysen sind auf nassem Wege angestellt, mit Benutzung aller Hülfsmittel der verbesserten Analyse, und scheinen also voll-

*) Journal de St. Petersbourg. 8. (20.) März 1832.

**) Poggend. Annal. XXIII. 161. 196.

vollkommen zuverlässig zu sein. Bei Körnern von Waschgold war das Metallgemische in verschiedenen Körnern variirend, aber gleich in den verschiedenen Theilen der einzelnen Körner. Der mittlere Silbergehalt des Waschgoldes war 8, der des Berggoldes 9 Procent. Das sonderbare Verhältniſs im spec. Gewicht dieser natürlichen Legirungen, welches Boussingault viel leichter fand, als es sein sollte, bestätigte sich bei Rose's Wägungen nicht. Boussingault fand, daſs ein Gold von Rio Sucio, welches 12,06 Procent Silber enthielt, 14,690 spec. Gewicht hatte. Rose fand, daſs ein Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 Silber enthielt, 17,402 spec. Gewicht hatte. Hier ist indessen das spec. Gewicht geringer, als es nach dem Gewichte der Metalle für sich sein sollte. Bei einer von Rose's Proben fand sich ein anomal geringeres spec. Gewicht, nämlich bei 13,19 Procent Silbergehalt 16,869 spec. Gewicht, wofür sich keine Erklärung auffinden lieſs.

Schwefelwismuth.

Warrington *) hat Schwefelwismuth aus Cornwall analysirt. Er fand darin 68,5 Wismuth, 3,5 Eisen, 3,6 Kupfer, 18,9 Schwefel (Gangart 5). Diese Analyse von natürlichem Schwefelwismuth, die erste, welche angestellt worden ist, seitdem die chemische Analyse eine gröſsere Genauigkeit erlangt hat, stimmt jedoch nicht mit bestimmten Proportionen überein, indem sie zu viel Schwefel angibt.

Eine andere ist von Wehrle **) angestellt worden, mit Wismuthglanz von Retzbanya. Eine reinere Sorte bestand aus 80,96 Wismuth und 18,28

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 29.

**) Zeitschrift f. Phys. und Mathem. v. Baumgartner und Ettinghausen, X. 385.

Schwefel (Verlust 0,76). Eine weniger reine enthielt 78,00 Wismuth, 1,20 Silber, 0,82 Kupfer, 0,34 Eisen, 18,8 Schwefel, 0,60 Kieselerde (Verlust 0,24). Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel 2Bi+3S.

Tellurwismuth.

Das im vorhergehenden Jahresbericht, p. 202, erwähnte Tellurwismuth von Schemnitz, ist von Wehrle und von Haidinger *) krystallographisch beschrieben worden. Ich verweise in dieser Hinsicht auf die Abhandlungen. Ich habe Wehrle's Analyse wiederholt und so gleiche Resultate erhalten, daſs man diese beiden Analysen als gegenseitige Bestätigungen von einander betrachten kann. Ich fand Schwefel 4,32, Spuren von Selen, Tellur 36,05, Wismuth 58,30, Matrix 0,75, (Verlust 0,58). Diese Zahlen bestätigen die von Wehrle angegebene Formel $BiS+BiTe^2$; da sich aber das Wismuth, so viel man bis jetzt weiſs, nur in dem Verhältniſs verbindet, daſs 2 Atome davon 3 At. Sauerstoff, Schwefel oder Chlor aufnehmen, und sich dieses Verhältniſs hier in der Art wieder findet, daſs 1 At. Tellur von 1 At. Schwefel vertreten wird, so möchte die Formel am richtigsten auf folgende Art aufzustellen sein: $BiS^3+2BiTe^3$, demzufolge das Mineral aus 1 At. Schwefelwismuth und 2 At. Tellurwismuth in gewöhnlichem Verbindungsgrad besteht.

Wehrle **) hat ferner das sogenannte Molybdänsilber von Deutsch-Pilsen, welches eigentlich eine Art Tellurwismuth ist, analysirt. Sein spec. Gewicht ist 8,44; vor'm Löthrohr riecht es nach Se-

---

*) Poggend. Annalen, XXI. 595.

**) Baumgartner's u. Ettinghausen's Zeitschrift, IX. 144.

len. Es bestand aus Wismuth 61,15, Tellur 29,74, Silber 2,07 und Schwefel 2,33. Nimmt man an, das Silber sei mit Tellur und Schwefel in demselben relativen Verhältnifs wie das Wismuth verbunden, und zieht diese geringe fremde Einmischung ab, so bleibt eine Verbindung, die darum merkwürdig genug ist, dafs sie aus BiS+4BiTe besteht, worin also zum erstenmal ein einfaches Atom Wismuth mit einem einfachen Atom Schwefel und einem einfachen Atom Tellur verbunden vorkommt. Die von Wehrle gegebene Formel BiS+AgTe+BiTe beruht offenbar auf einem Rechnungsfehler.

Bleiglanz.

Berthier *) hat eine ausführliche Arbeit über die metallurgische Behandlung des Bleiglanzes mitgetheilt; sie fällt indessen zu sehr in das eigentlich hüttenmännische Gebiet, als dafs sie hier mehr als mit Hinweisung erwähnt werden könnte.

Kohlehaltiges Mineral.

Trommsdorff **) hat eine schwarze Gebirgsart vom Thüringer Wald untersucht, die kein Alaunschiefer war, und die aus Kieselerde 48,8, Thonerde 13,4, Eisenoxyd 2,0, Kohle 19,3, Wasser 6,0 (Verlust 0,5) bestand.

Oxydirte Mineralien. Braunstein.

Da die Güte des Braunsteins, wie Turner gefunden hat, nicht immer genau genug durch Glühen bestimmt werden kann, da auch aus zugleich vorhandenem Eisenoxyd Sauerstoffgas entwickelt wird, so gibt Turner ***) folgende Prüfungsmethode an: Man löst den Braunstein in concentrirter Salzsäure auf, sammelt das Chlor in Wasser in einer umgestülpten schmalen Glocke auf, und bestimmt dann, wie viel von einer Lösung von schwefelsaurem Ei-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 281.

**) Dessen Journal XXXIII. I. 61.

***) Journ. of the roy. Inst. I. 293.

senoxydul von bestimmtem Salzgehalt zugesetzt w
den muſs, um allen Chlorgeruch wegzunehmen.
dem verbrauchten Oxydulsalz berechnet man
Chlorgehalt.

Kalihaltiger Braunstein.

Fuchs *) hat eine Braunsteinart aus der
gend von Bayreuth untersucht, welche Kali ent
Sie gehört zu der, die Haidinger Psilomelan
nannt hat (Jahresb. 1830, p. 188.), und die
manganoxydhaltigem Superoxyd in Verbindung
einer Basis, gewöhnlich Baryterde, besteht. Statt
Baryterde enthielt die von Fuchs untersuchte
Kali. Die Analyse gab Manganoxydul 81,8, Sa
stoffgas 9,5, Kali 4,5, Wasser 4,2. Bei näh
Untersuchung anderer Psilomelane möchten w
noch mehrere Basen entdeckt werden.

Magneteisenstein.

v. Kobell **) hat den Magneteisenstein
ner neuen Analyse unterworfen. Bekanntlich ze
Proust zuerst, daſs er zugleich Oxydul und O
enthält, und ich fand, daſs er aus 1 Atom Ox
und 1 Atom Oxyd besteht $=\dot{F}e+\dddot{F}e$. v. Kob
versuchte, seine Zusammensetzung nach der
Fuchs angegebenen Methode zu bestimmen, n
lich durch Ausfällung des Eisenoxyds vermitt
kohlensauren Kalks aus der gemischten Auflö
der beiden Oxyde. Auf diese Weise fand er d
74,08 bis 75,52 Oxyd und 25,92 bis 24,48 Oxy
woraus er schlieſst, daſs er aus $\dot{F}e^3 \dddot{F}e^4$ bestehe.
v. Kobell scheint bei dieser Gelegenheit ei
Umstände vergessen zu haben, deren sich zu e
nern wohl gut gewesen wäre, nämlich, daſs e
analytische Methode, deren Resultat bei zwei W

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 255.

**) A. a. O. p. 195.

derholungen um $1\frac{1}{2}$ Procent in den Bestandtheilen variiren kann, nie mehr als eine nothdürftige Approximation werden kann, wenn es keine bessere gibt, und daſs folglich seine Methode nicht zu einem Miſstrauen in die Sicherheit der von mir angewendeten analytischen Methode berechtigt, die in der Bestimmung der Sauerstoffmenge bestand, die erforderlich ist, um ein gewisses Gewicht Magneteisenstein in Oxyd zu verwandeln. Ferner, nachdem Kobell ebenfalls nach jener Methode gefunden hatte, daſs der Franklinit aus $\dot{Zn}\dddot{Fe} + \dot{Mn}\dddot{Fe}$ bestehe, und während er wuſste, daſs dieser dieselbe Krystallform wie das Eisenoxydoxydul hat, vergaſs er, sich durch die Krystallform daran erinnern zu lassen, daſs bei seiner Analyse des Magneteisensteins eine höhere Oxydation des Eisenoxyduls bei der Auflösung und Fällung nicht gehörig verhindert worden ist, von welchem Umstand der Fehler in seinem Resultat herzuleiten ist.

Martit.

Bei derselben Gelegenheit hat v. Kobell gezeigt, daſs das unter dem Namen Martit bekannte octaëdrische Eisenoxyd kein Eisenoxydul enthält. Haidinger's Vermuthung, daſs es ein ohne Formveränderung in Oxyd verwandeltes Oxyd-Oxydul sei, bestreitet v. Kobell auf den Grund des Umstandes, daſs das Mineral noch die Durchgänge des octaëdrischen Eisenerzes besitzt. v. Kobell nimmt hierbei eine Dimorphie an. Dieser Schluſs scheint jedoch nicht hinreichend begründet zu sein. Werden Krystalle von natürlichem kohlensaurem Eisenoxydul in Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so werden sie in Schwefeleisen verwandelt, welches die ursprüngliche Form und die Blätterdurchgänge der Krystalle beibehält.

Spinell.

Abich *) hat eine Untersuchung über meh
in regulären Octaëdern krystallisirte Mineralien
gestellt, bei denen sich, auf den Grund ihrer
morphie, eine gewisse Gleichartigkeit in der Zu
mensetzung mit vieler Wahrscheinlichkeit vo
setzen liefs. Diese Mineralien sind: Spinell,
nast, Gahnit, Chromeisen, Franklinit und M
eisen. Die meisten derselben zeichnen sich
eine ganz ungewöhnlich schwierige Zersetzbarkeit
Es gelang Abich, diese Schwierigkeit dadurch
überwinden, dafs das im Stahlmörser zersto
durch Salzsäure wieder vom Eisen befreite,
schlämmte Pulver mit dem 6fachen Gewicht
lensauren Baryts ¾ Stunden lang im Sefström
Gebläseofen geschmolzen wurde. Das Gemeng
in einem Platintiegel enthalten, der in einen
ten feuerfesten Thontiegel gestellt wurde. Es
vollständig geschmolzen und liefs sich in verd
Salzsäure auflösen. Zeigte sich ein Rückstand
wurde er nach Zusatz von mehr Säure in der W
aufgenommen. Diese, unter Mitscherlich's
leitung angestellte vortreffliche Untersuchung e
mehrere für die Analyse von Mineralien bemer
werthe Umstände. Sie besteht aus 12 Anal
deren Resultat ich hier zusammenstellen will.

*) Poggend. Annalen, XXIII. 305.

Bestandtheile.	Spinell von Åker.	Spinell von Ceylon.	Pleonast von Ural.	Pleonast vom Montzoni.	Pleonast vom Vesuv.	Pleonast von der Iserwiese.
erde	68,94	69,01	65,27	66,89	67,46	59,66
noxyd (grünes) .	—	1,10	—	—	—	0,73
rde	25,72	26,21	17,58	23,61	25,94	17,70
oxydul	3,49	0,71	13,97	8,07	5,06	19,29
noxydul	Spur	—	—	—	—	Spur
lerde	2,25	2,02	2,50	1,23	2,38	1,79

Bestandtheile.	Gahnit von Fahlun.	Gahnit aus Amerika.	Chromeisen amorph.	Chromeisen krystallisirt.	Franklinit.
erde	55,14	57,09	13,85	11,85	0,73
noxyd . . .	—	—	54,91	60,04	—
noxyd . . .	—	—	—	—	$\dddot{Mn}$ 18,17
rde	5,25	2,22	9,69	7,45	$\dddot{Fe}$ 47,52
oxydul . . .	5,85	4,55	18,97	20,13	21,31
yd	30,02	34,80	—	—	10,81
lerde . . .	3,84	1,22	0,83	—	0,40

Berechnet man diese Analysen, und rechnet den erstoff derjenigen Oxyde, die aus 2 At. Radical 3 At. Sauerstoff bestehen, besonders zusammen, wiederum besonders den Sauerstoff der Oxyde, aus 1 At. Radical und 1 At. Sauerstoff beste-, so findet man, dafs die erstere Summe gerade 3fache von der letzteren ausmacht, entsprechend er Formel, die durch $\dot{R} + \dddot{\overline{R}}$ ausgedrückt wern kann.

Die Formel für den Spinell ist $\dot{Mg} + \dddot{Al}$.

Pleonast $\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\} + \dddot{Al}$.

Gahnit $\left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\} + \dddot{Al}$.

Die Formel für das Chromeisen $\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\}+$

Franklinit $\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dot{Zn}\end{matrix}\right\}+$

Eisenoxyd-Oxydul $\dot{Fe}+\dddot{F}$

Nach älteren Analysen hatte man angeno
dafs im Spinell und Gahnit der Sauerstoff der T
erde das 6fache vom Sauerstoff der Talkerde
des Zinkoxyds betrüge; dabei aber hatte man
das Eisenoxydul, als nicht dazu gehörend, a
Acht gelassen, und mehrentheils gaben die Ana
zu viel Thonerde, weil man Talkerde und T
erde nicht recht von einander zu trennen ver
Ich habe unter den obigen den Spinell von
analysirt. Diese Analyse wurde im Jahre 180
gestellt, noch ehe ich eine Idee von bestim
Verhältnissen hatte, und ich hatte dabei nur die
sicht zu zeigen, dafs das Mineral Spinell sei.
diese Analyse seitdem so lange unberichtigt ge
ben ist, hat in der ungewöhnlichen Schwieri
dieser Analysen seinen Grund. Es ist eine int
sante Fügung, dafs diese Schwierigkeiten von e
Enkel Klaproth's, dem Gründer der genau
Mineral-Analyse, beseitigt worden sind.

Abich hat diese Verbindungen künstlich n
zumachen versucht und hat gefunden, dafs sie
auf nassem Wege stets mit Leichtigkeit bilden.
specielles Gegenstück zu v. Kobell's Analyse
natürlichen Eisenoxyd-Oxyduls möge angeführt
den, dafs als Abich Eisenoxydsalz mit Eiseno
dulsalz in dem Verhältnifs mit einander vermisc
dafs das Oxyd 4mal den Sauerstoff des Oxyd
enthielt, und nun mit Ammoniak fällte, vermitt
des Magnets das Oxyd-Oxydul, mit Hinterlass

Eisenoxyd, unter der Flüssigkeit ausgezogen den konnte. Wurde das Gemenge getrocknet, wurde Alles vom Magnet gezogen.

Silicate. Sarkolith, Wollastonit, Zoisit.

Krystallzeichnungen und Winkelmessungen vom olith (rothen Analcim), Wollastonit (Art von spath) und Zoisit sind von Brooke*) mitge- worden. Er findet Gleichheit in der Form chen Zoisit und Eüklas, und erklärt seine Ana- mit Epidot für einen Irrthum Haüy's. Die- Irrthum hat jedoch die Analyse gerechtfertigt.

Hornblende u. Augit.

In einer sehr interessanten Abhandlung hat G. e**) bewiesen, dafs zwischen Hornblende und t kein wesentlicher specifischer Unterschied statt t, sondern dafs sie dieselbe mineralogische Spe- sind, nur ungleich krystallisirt, zufolge der un- hen Umstände, unter welchen die Krystallisation ich ging, und zufolge der Einmischung von ver- denen isomorphen Bisilicaten. Das Resultat von e's Abhandlung ist folgendes:

1) Die Winkel der Hornblende und des Au- lassen sich vollkommen auf einander reduciren.

2) Das specifische Gewicht beider variirt zwi- n denselben Extremen, wiewohl es Hornblenden , die leichter sind als irgend ein Augit.

3) Beide haben so nahe gleiche Zusammen- ung, dafs der unbedeutend gröfsere Kieselerdege- den man in der Hornblende gefunden hat, wohl wesentlich sein kann. (Bekanntlich ist die Grund- el des Augits, nach H. Rose, CS^2+MS^2, und die Hornblende, nach v. Bonsdorff, CS^3+MS^2).

4) In Grünsteinarten vom Ural finden sich Au-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 189. 266.

**) Poggend. Ann. XXII. 321.

gitkrystalle, welche die Durchgänge der Hornblende haben.

5) Augit und Hornblende kommen regelmäfsig zusammengruppirt vor, in der Art, dafs die Krystalle parallele Achsen haben, und dafs die stumpferen Seitenkanten der Hornblende mit den schärferen des Augits parallel sind.

6) Die Unterschiede in der Form zwischen Hornblende und Augit lassen sich durch die verschiedenen Umstände erklären, in denen diese Mineralien sich bildeten. Die Augitform entsteht bei schneller, die Hornblendeform bei langsamer Abkühlung der geschmolzenen Masse. Beweise dafür sind: *a*) durch Schmelzung von Hornblende im Platintiegel entstehen beim Erstarren Krystalle von der Form des Augits. In den schnell krystallisirten Schlakken der Hohöfen findet man daher nur die Augitform. *b*) Wo Hornblende und Augit zusammen vorkommen, sind sie in der Art ungleich zusammengesetzt, dafs die schwerer schmelzbaren Verbindungen zuerst fest geworden sind in der Form des Augits, und die leichter schmelzbaren nachher in der Form der Hornblende, welche letztere sich stets um die erstere gebildet hat.

Antophyllit.

Vopelius *) hat den Antophyllit von Kongsberg analysirt. Seine Zusammensetzung ist hiernach $fS^3 + 3MgS^2$, er ist folglich eine Hornblende, die durch den Mangel des Kalkgehaltes ausgezeichnet ist. Bekanntlich hat schon Walmstedt gefunden, dafs der Grönländische Antophyllit eine Hornblendeart ist.

*) Poggend. Annal. XXIII. 355.

Der Brewsterit ist von A. Connel *) analysirt worden. Er fand ihn zusammengesetzt aus Kieselerde 53,666, Thonerde 17,492, Strontianerde 8,325, Baryterde 6,749, Kalkerde 1,346, Eisenoxyd 0,292, Wasser 12,584. Diefs gibt die Formel:

Brewsterit.

$$\left.\begin{matrix} Sr \\ B \end{matrix}\right\} S^3 + 4AS^3 + 6Aq.$$

Das von C. Retzius prehnitartiger Stilbit genannte Mineral (Jahresb. 1825, p. 154.), von dem ich im Jahresb. 1826, p. 216 angab, dafs es Brewsterit sei, indem ich es unter diesem Namen von Brewster erhalten hatte, ist indessen nicht dasselbe Mineral, und im Aeufseren davon bedeutend verschieden. Der Brewsterit hat mehr Glanz und ist gelbgrau, wie ich mich an richtigen Exemplaren des letzteren Minerals, die ich von G. Rose erhielt, überzeugt habe. Die Formel des Brewsterits ist so, dafs, wenn man darin Baryt und Strontian mit Kalk vertauscht, Heulandit entsteht. Werden sie mit Natron und Kalk vertauscht, und 2 Aequivalente Wasser hinzugefügt, so entsteht der prehnitartige Stilbit von Retzius.

Blaueisenstein, Krokydolith.

Klaproth hat, unter dem Namen Blaueisenstein, ein blaues, aus einem Doppelsilicat von Natron und Eisenoxydul bestehendes Mineral analysirt, welches am Oranje-Rivier in Südafrika gefunden worden war. Dasselbe Mineral von demselben Orte, aber in zweierlei Varietäten, in einer faserigen und einer asbestartigen krystallisirten, haben neuerlich Hausmann u. Stromeyer analysirt**). Sie nennen dasselbe *Krokydolith* (von κροκυς, flokkige Wolle, wegen seiner aufserordentlichen Zer-

*) Poggend. Annal. XXI. 600.

**) A. a. O. XXIII. 153.

theilbarkeit in die feinsten Fäden). Nach **Stromeyer's** Analyse besteht dasselbe aus:

	Asbestartiger	Faseriger.
Kieselerde	50,81	51,64
Eisenoxydul	33,88	34,38
Manganoxyd	0,17	0,02
Talkerde	2,32	2,64
Kalkerde	0,02	0,05
Natron	7,03	7,11
Wasser	5,58	4,01
	99,81	99,85.

Nimmt man Talkerde und Natron zusammen als erstes Glied in diesem Silicat an, so stimmt dieses Resultat ziemlich gut mit der Formel

$$\left.\begin{matrix}N\\Mg\end{matrix}\right\} S^4 + 3fS^2.$$

Dafs das Mineral wasserhaltig sei, ist wahrscheinlich, da aber der Wassergehalt in beiden Analysen um $1\frac{1}{2}$ Procent variirt, so läfst sich nicht bestimmen, wie viel davon hygroscopisches war. — Nach **Hausmann** soll dieses Mineral auch im Zirconsyenit bei Stavern in Norwegen vorkommen, wiewohl es dem Afrikanischen nicht vollkommen gleich ist; seine Farbe wechselt zwischen lavendelblau, schwarzblau und lauchgrün. Sein specifisches Gewicht ist 3,393, das des Afrikanischen 3,200. Die Zusammensetzung dieses Minerals hat eine bemerkenswerthe Verwandtschaft mit der des Achmits.

Ilvait, Cronstedtit und Thraulit.

v. **Kobell** *) hat, vermittelst der von **Fuchs** entdeckten Scheidungsmethode von Eisenoxydul und Eisenoxyd, den Eisenoxydgehalt im Ilvait, Cronstedtit und Thraulit zu bestimmen gesucht. Für den

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 196 u. 197.

ersteren fand er die Formel: $FeS + 2\left\{\begin{matrix} f \\ C \\ mn \end{matrix}\right\} S$; jedoch gab auch hier die Methode einen Ueberschufs an Eisenoxyd. Für den Cronstedtit bekam er die Formel $\left.\begin{matrix} f \\ mn \\ M \end{matrix}\right\} S + FAq$. Den Thraulith betreffend so betrachtet er ihn als nur aus $FS + Aq$ bestehend, indem er bei der Untersuchung nur 5,7 Procent Eisenoxydul daraus bekam, welches er der Gegenwart von Magnetkies zuschreibt (von dem also 7 Procent eingemengt gewesen sein mufsten). Aus v. Kobell's angeführten Versuchen möchte also der Schlufs gezogen werden können, dafs die Fuchs'sche Methode, zur Trennung der beiden Eisenoxyde, Vorsichtsmaafsregeln erfordert, die wohl selten mit hinlänglicher Strenge befolgt werden können.

Granat.

Magnus *) hat seine Versuche über die Veränderung im specifischen Gewicht, welche krystallisirte Mineralien erleiden, wenn sie geschmolzen und so abgekühlt werden, dafs sie als Glas erstarren (Jahresb. 1832, p. 203), fortgesetzt. Er schmolz den Granat vom Wilui-Flufs zu klarem Glas; sein spec. Gewicht verminderte sich dabei von 3,63 zu 2,95. Da er gefunden hat, dafs durch Schmelzung die Vesuviane dasselbe spec. Gewicht bekommen wie die Granaten, und da überdiefs die Analyse für beide eine gleiche Zusammensetzungsformel gibt, so hält er es für höchst wahrscheinlich, dafs beide aus denselben isomorphen Verbindungen bestehen, dafs sie aber, gleich dem Kalkspath und Arragonit, in Folge einer Dimorphie, ungleich krystallisiren.

---

*) Poggend. Annal. XXII. 391.

Tantalit.

Nordenskiöld *) hat einen Tantalit von einem neuen Fundort, von Tamela, analysirt. Er besteht aus Tantalsäure 83,44, Eisenoxydul 13,75, Manganoxydul 1,12, Spuren von Zinnoxyd (keine Wolframsäure, Verlust 1,69). Er ist also $Fe\ddot{\ddot{T}}a$, mit Spuren von $\dot{M}n\ddot{\ddot{T}}a$. Spec. Gewicht 7,264, Krystallform prismatisch, Winkel der Grundform 98° 59', 105° 1', 125° 47'. Der Tantalit von Kimito hatte nach Nordenskiöld's letzten Versuchen dieselbe Form.

Arragonit in Kalkspath verwandelt.

Mitscherlich **) erwähnt eines, unter den Auswürflingen des Vesuvs gefundenen Arragonitkrystalles, dessen Masse theilweise in Kalkspath verwandelt war. Diese Veränderung scheint auf die Weise entstanden zu sein, dafs die Gebirgsart, in welcher der Krystall safs, in die geschmolzene Lava fiel, deren Hitze allmälig so auf den Arragonit einwirkte, dafs er, so wie man es bei dimorphen Salzen sieht, von der einen Form zu der andern überging, dafs aber dabei die Temperatur wieder sank, noch ehe der ganze Krystall so verändert worden war, weshalb er im Innern sein Arragonitgefüge behielt.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Kersten ***) hat mehrere der Arten phosphorsauren Bleioxyds, welches Braunbleierz genannt wird, untersucht. Das Resultat seiner Analyse ist in folgender tabellarischer Aufstellung enthalten; in allen rührt die braune Farbe von einer geringen Spur von Eisenoxyd her.

---

*) Privatim mitgetheilt.

**) Poggend. Annal. XXI. 159.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 1.

Fundort.	Spec. Gew.	Chlorblei.	Fluorcalcium.	⅔ phosphors. Kalk.	⅔ phosphors. Bleioxyd.	Summe.
Freiberg (Sonnenweibel) .	6,092	10,838	1,094	11,053	77,015	100,000
Mies (amorph.)	6,444	10,642	0,248	7,457	81,651	99,998
Mies (krystallisirt)	6,983	9,664	0,219	0,848	89,268	99,999
Bleistadt	7,009	9,918	0,137	0,771	89,174	100,000
England	—	10,074	0,130	0,682	89,110	99,996
Poullaouen (krystallisirt) .	7,048	10,090	—	—	89,910	100,000
Ebend. (amorph.)	7,050	10,069	—	—	89,931	100,000

Bekanntlich entdeckte **Wöhler** (Jahresb. 1828, p. 219.), dafs das natürliche phosphorsaure Blei eine Verbindung von 1 Atom neutralem Chlorblei mit 3 Atom ⅔ phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd ist. Nachher zeigte **Gustav Rose**, dafs in die Zusammensetzung dieser Verbindung sowohl Calcium als Fluor eingehen könne, ohne dafs sich deshalb die Krystallform ändere. Die beiden letzten von **Kersten** untersuchten Braunbleierze enthalten den reinen Prototyp der Verbindung $\text{PbCl} + 3\dot{\text{Pb}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$. In allen anderen fanden sich isomorphe Substitutionen in beiden Gliedern, so dafs sie mit der gemeinschaftlichen Formel $\left.\begin{matrix}\text{PbCl}\\ \text{CaF}\end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix}\dot{\text{Pb}}^3\\ \dot{\text{Ca}}^3\end{matrix}\right\}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ ausgedrückt werden konnten, das heifst, dafs in den meisten derselben ein Theil Chlor vom Fluor, und ein Theil Bleioxyd durch Kalkerde ersetzt worden ist.

Hedyphan.

Bei derselben Gelegenheit ist der Hedyphan von Långbanshytta (Jahresb. 1832, p. 201) von **Kersten** analysirt, und als zu derselben Klasse von Verbindungen gehörend erkannt worden, in der Art aber, dafs das zweite Glied ein Gemenge von basischem arseniksauren Bleioxyd mit basischer arseniksaurer und basischer phosphorsaurer Kalkerde ist. Er fand darin:

Bleioxyd	52,950
Salzsäure	2,029
Kalkerde	14,034
Arseniksäure	22,780
Phosphorsäure (u. kleinen Verlust)	8,207

Was sich folgendermafsen zusammenpaaren läfst:

Chlorblei	10,289
$\frac{2}{3}$ arseniksaures Bleioxyd	60,100
$\frac{2}{3}$ arseniksaurer Kalk	12,980
$\frac{2}{3}$ phosphorsaurer Kalk	15,510
Verlust	1,121.

Diefs gibt folgende Formel: $Pb\,Cl + \begin{cases} \dot{Pb}^3 \dddot{As} \\ \dot{Ca}^3 \dddot{As} \\ \dot{Ca}^3 \dddot{P}. \end{cases}$

Es ist also klar, dafs dieses Mineral nicht als eine besondere Species aufgenommen werden kann.

Guhren.

Erdmann *) hat einige sogenannte Guhren von Garnsdorf untersucht; es sind diefs Aussickerungen gelatinöser Massen, die in der Luft erhärten und Zusammenhang erlangen; nach Breithaupt hat er sie Pissophan genannt. Sie bestehen aus Gemengen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd und basischer schwefelsaurer Thonerde mit chemisch gebundenem Wasser, und in gemengten Sättigungsgraden.

Kupferhaltiges schwefelsaures Blei.

Brooke **) hat die Krystallform des kupferhaltigen schwefelsauren Bleioxyds näher bestimmt; ich verweise auf seine Zeichnung und die näheren Angaben darüber.

Glauberit.

Brewster ***) hat einige merkwürdige optische

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 104.

**) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 267.

***) Edinb. Journ. of Sc. X. 325.

sche Verhältnisse beim Glauberit bestimmt, in Betreff deren ich ebenfalls auf die Abhandlung verweisen muſs.

Schererit oder Bergtalg.

Eine mit dem unter dem Namen Schererit von St. Gallen bekannte analoge Bergtalgart ist von Dannenberg *) im Westerwald, Amt Marienberg, in der Braunkohlengrube Wilhelmszeche gefunden worden. Nöggerath, welcher diese Substanz für analog mit Naphthalin hält, wirft die Frage auf, ob sie vielleicht durch eine trockene Destillation, in Folge der Einwirkung der Trappgänge, welche das Braunkohlenflötz durchschneiden, gebildet worden sei?

Meteorstein?

v. Holger **) hat eine Eisenmasse analysirt, welche beim Pflügen bei Bohumilitz, im Prachimer Kreis in Böhmen, gefunden worden ist. Sie wog 103 Pfund, und wird im Nationalmuseum zu Prag aufbewahrt. Auſser Eisen fand Holger darin Nikkel 0,0812, ferner Kobalt, Mangan, Calcium, Magnesium, Aluminium und selbst Beryllium, aber keinen Schwefel. — Von derselben Masse habe ich von Graf C. Sternberg eine Portion Feilspähne zur Analyse erhalten. Das allgemeine Resultat meiner Untersuchung war, daſs die Hauptmasse nickelhaltiges Eisen enthält, von welchem sich, bei der Auflösung in verdünnten Säuren, zweierlei Substanzen abscheiden, nämlich feine, metallischglänzende Schuppen, und eine pulverförmige, leicht aufschlämmbare Materie. Die ersteren enthielten in 100 Th.

Eisen	65,977
Nickel	15,008
Kiesel	2,007
Kohle	1,422
Phosphor	14,023
(Verlust)	1.533
	100,000.

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 459.
**) Baumgärtner's u. v. Ettinghausen Zeitschr. IX. 323.

Die letztere Materie dagegen ist ein Gemenge von Kieselerde, abgelöster Kohle und einer metallischen Phosphorverbindung in einem fein vertheilten Zustand, vielleicht dieselbe, die außerdem deutliche Spuren von vermuthlich mechanisch eingemengtem Chromeisen (Chromoxyd-Eisenoxydul) enthielt. Beide werden vom Magnet gezogen. Die Eisenmasse selbst, oder der Theil, der sich ohne Gasentwickelung in einem etwas verdünnten Gemische von Salzsäure und chlorsaurem Kali auflöste, bestand aus:

Eisen	92,473
Nickel	5,667
Kobalt	0,235
Unlösliches	1,625

Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelt sich ein Gas, welches wie das von Gußeisen riecht, und aus einer Kupferlösung Schwefelkupfer fällt. Die Masse enthält folglich, außer Phosphor und Kohle, auch ein wenig Schwefel. Was v. Holger für Beryllerde hielt, ist phosphorsaurer Kalk, und in der That enthält die Masse Spuren von Calcium und Aluminium, die hier nicht mit aufgenommen sind. Es verdient untersucht zu werden, ob in der Nickellegirung, welche im Meteoreisen die Widmanstädt'schen Figuren bildet, immer Phosphor enthalten ist.

Pflanzenchemie.

Analyse organischer Stoffe.

Auf Veranlassung der von Liebig angegebenen verbesserten Methode zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen (Jahresb. 1832, p. 214.) hat Dumas *) einige Bemerkungen mitgetheilt, betreffend eine Methode, die er die seinige nennt, und von der er vermuthet, daſs sie von den Chemikern der von Liebig vorgezogen werde. Diese Methode besteht darin, das Kupferoxyd mit Kupferdrehspähnen zu mengen, und vorne in die Verbrennungsröhre durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer zu legen, um zu verhindern, daſs nicht Stickstoff als Stickoxyd oder Oxydul, oder sogar als Ammoniak weggehe. Diese Vorsichtsmaaſsregel enthält indessen nichts Neues, man müſste denn die Mengung des Oxyds mit den Drehspähnen in Anschlag bringen. Alsdann werden zwei Proben gemacht. Bei der einen wird das ganze Volumen des Gases aufgefangen und gemessen, bei der anderen läſst man das Gas, zur Absorption der Kohlensäure, durch poröses Kalihydrat streichen. Dieses letztere wird sowohl zuvörderst in die Verbrennungsröhre, als auch in die graduirte Glocke, worin das Gas aufgesammelt wird, gebracht. Durch Vergleichung der beiden Gasvolume mit dem des Stickgases, welches bei dem letzteren Versuch allein erhalten wird, bekommt man die relativen Volume des Kohlensäure- und des Stickgases. Dumas gibt nicht an, wie das Volumen des porösen Kalihydrats in der Glocke geschützt wird. Der Un-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 198.

terschied zwischen Liebig's und Dumas's Verfahren besteht darin, daſs ersterer den Stickstoff miſst und die Kohlensäure wägt, der letztere dagegen beide miſst. Für denjenigen, welcher nicht beide Methoden versucht und mit einander verglichen hat, will es scheinen, als wären sie beide ungefähr gleich zuverlässig *). Dumas hebt den Umstand hervor, daſs man bei der Analyse stickstoffhaltiger Materien, zur Bestimmung der relativen Volume der Kohlensäure und des Stickgases, die ganze Gasportion aufsammeln müsse, weil er, gegen Liebig's Erfahrung, gefunden habe, daſs bei diesen Operationen in ungleichen Epochen die relative Quantität beider Gase nicht beständig gleich bleibe. Dieſs ist gewiſs möglich, da sich bekanntlich feuerbeständige stickstoffhaltige Kohle bilden kann. In den

*) Obgleich es schwierig ist, zwei Apparate mit einander, ohne Zeichnung, zu vergleichen, so wird der Unterschied von Dumas und Liebig's Apparaten zur Stickstoffbestimmung, und der Fehler, mit dem der erstere behaftet ist, näher vor Augen liegen, wenn man den Zweck der mit Kali gefüllten Glaskugel näher in's Auge faſst, welche Liebig der Verbrennungsröhre anzuhängen genöthigt war. Man sieht sogleich, daſs nach Verbrennung des Gemisches in dem Apparate von D. hinter der Kali-Röhre eine Quantität Kohlensäure zurückbleibt, die davon nicht absorbirt werden kann, und daſs in der graduirten Glocke eine dieser Kohlensäure entsprechende gröſsere Menge Gas als Stickgas gemessen wird. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist um so gröſser, je weiter und länger die Verbrennungsröhre genommen wird, und kann bei Substanzen, die, wie die organischen Salzbasen, sehr wenig Stickstoff enthalten, ihren Stickstoffgehalt selbst verdoppeln. Man muſs freilich bedenken, daſs dieser Fehler dem Scharfblick von D. nicht entgangen sein würde, wenn er damit versucht hätte, eine Stickstoffbestimmung zu machen, es ist wenigstens seit der Analyse des Knallgoldes keine Analyse dieser Art von ihm bekannt gemacht worden. *W.*

chriften, welche ich in meinem Lehrbuche zur
mmung der relativen Volume des Kohlenstoffs
Stickstoffs gegeben, habe ich angeführt, dafs
m Ende der Operation, wenn man alle Luft
das gebildete Gas ausgetrieben annehmen kann,
Portion Gas besonders auffangen, messen, und
alihydrat zerlegen soll. Dieses Verfahren wäre,
Dumas's Bemerkung, unrichtig. Indessen, in
venigen Fällen, wo ich es anwendete, habe ich
verlässig gefunden; zu bemerken ist aber, dafs
ei allen von mir angestellten organischen Ana-
eine weit höhere Temperatur anwende, als
as, der nur die Stelle der Röhre, wo das
r liegt, mit Eisenblech umwindet, während
einen Versuchen die Temperatur so hoch ist,
die ganze Röhre mit Blech umgeben sein mufs,
Zersetzung also weniger in einem allmäligen
rgang von trockner Destillation zu völliger
rennung besteht, für welchen Fall Dumas's
rkung allerdings richtig ist.

Der Vollständigkeit wegen, will ich noch er-
en, dafs Henry und Plisson ihre Methode
Analyse organischer Körper näher entwickelt
n *). Mit Liebig's und Dumas's Methode
ent sie nicht verglichen zu werden. Ich ver-
e auf ihre Abhandlung. Weiter unten werde
Gelegenheit haben, die Resultate ihrer Analy-
mit denen Anderer zu vergleichen.

Reifen der Früchte.

Couverchel **) hat über die Vorgänge beim
n fleischiger Früchte eine Arbeit unternom-
Nach diesen Versuchen hört der unmittelbare

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 437.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 147.

Einflufs der Pflanze auf die Frucht auf, sobald diese völlig ausgewachsen ist. Der Prozefs des Reifens geht, ohne dafs die Pflanze dazu beiträgt, in der Masse der Frucht selbst vor sich, und besteht in einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Fruchtfleisches, die eben so gut statt findet, wenn die Frucht schon vom Baume getrennt ist, sie mag von Luft oder von sauerstoffgasfreien Gasen umgeben sein, oder sich im luftleeren Raum befinden. Diese Wirkung ist ähnlich der des Klebers auf Stärke, wenn diese in Zucker verwandelt wird. Da aber hier keine Stärke vorkommt, so nimmt er an, dafs das Gummi, welches er Normalgummi nennt, von gleicher Natur wie das Stärkegummi sei, und gibt an, gefunden zu haben, dafs die aus sich klärendem Traubensaft niederfallende Masse mit Jod bläulich werde, und dadurch einen Stärkegehalt verrathe. Er hat einige Versuche angestellt, nach dieser Theorie in den sauren Säften unreifer Früchte, namentlich der Trauben, Zucker hervorzubringen, und findet dadurch seine Ansicht bestätigt. — Das Faulen reifer Früchte besteht, nach seinen Versuchen, in einer Weingährung mit Bildung von Alkohol und Kohlensäuregas, und einer darauf folgenden weiteren Zerstörung der Stoffe. Er konnte nicht finden, dafs dieser Prozefs in einer sauerstoffgasfreien Atmosphäre aufgehalten werden könne, wie Bérard bei den über denselben Gegenstand angestellten Versuchen angibt (Jahresber. 1823, p. 107.). Seine Angaben scheinen jedoch denen Berard's in der Zuverlässigkeit weit nachzustehen.

Pflanzensäuren.

Turner *) hat gezeigt, dafs krystallisirte Oxal-

*) Phil. Mag. and Annals of Phil. IX. 161., X. 348.

säure, wenn sie einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt wird, zuerst 2 Atome Wasser fahren läfst, und sich dann gröfstentheils ohne Zerstörung sublimirt. Das Sublimat ist $\dddot{C} + \dot{H}$, und zieht an der Luft die weggegangenen Wasseratome wieder sehr schnell an. Die Sublimation geht am besten mit verwitterter Säure in einer Porzellanschaale, über die man zuerst ein feines und dann ein gröberes Filtrirpapier ausbreitet, auf welche man eine eben so grofse Schaale mit kaltem Wasser stellt. Schon bei +100° sublimirt sich etwas Oxalsäure, am stärksten geschieht es aber bei +165° bis 166°, über welche Temperatur hinaus die Säure zersetzt zu werden anfängt *). Nimmt man Säure mit ihrem ganzen Wassergehalt, so beginnt die Zersetzung bei einer weniger hohen Temperatur, jedoch erst über +116°, und ist schon bei +155° völlig eingetreten. Wird dagegen die verwitterte Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon wenige Grade über +100°, und ist bei +110° in vollem Gange. Bei +10° sind 100 Th. Wasser mit 6,9 Th. Oxalsäure, mit dem Krystallwasser gewogen, gesättigt. Bei +12° mit 10,5 Th. Von kochendem Wasser wird die krystallisirte Säure nach allen Verhältnissen aufgelöst, weil die Krystalle unter +100° schmelzen.

Oxalsäure.

Gay-Lussac **) hat gefunden, dafs krystallisirte Oxalsäure bei +98° schmilzt, dafs sie beim Erhitzen in einer Retorte bei +110° Gas zu ge-

---

*) Duflos hat diese Versuche wiederholt (N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., II. 460.) und gibt an, dafs die Sublimation erst bei +132° anfange und am besten bei +180° vor sich gehe, wiewohl dann viel zersetzt werde.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 218.

ben anfängt, und daſs dieſs bei +130° in vollem Gange ist. Dabei sublimirt sich nichts, sondern die Säure wird gänzlich zersetzt. Das Gas enthält nicht gleiche Volumen Kohlensäure und Kohlenoxydgas, wie man aus dem Umstand, daſs in diesem Verhältniſs die Gase bei der Zersetzung mit Schwefelsäure erhalten werden, schlieſsen sollte; sondern das Gasgemenge besteht auf 11 Theile aus 5 Theilen Kohlenoxydgas und 6 Th. Kohlensäuregas. Dagegen aber ist das überdestillirte Wasser sauer und enthält Ameisensäure, gebildet aus den Bestandtheilen der Oxalsäure und des Krystallwassers. Von 12 Atomen Oxalsäure erhält man 1 Atom Ameisensäure. Zufolge dieser Betrachtungen sieht sich Gay-Lussac veranlaſst, die Oxalsäure nicht mehr zu den Pflanzensäuren, sondern zu den Säuren des Kohlenstoffs zu rechnen, und wählt dafür, als passendste Benennung, den Namen Unterkohlensäure. — Dieser Name möchte jedoch nicht anzunehmen sein; die Zusammensetzungsweise der Oxalsäure entspricht nicht der der Unterschwefelsäure, und auſserdem zeigt das Räthselhafte in den starken Verwandtschaften der Oxalsäure, im Vergleich mit denen der Kohlensäure, so wie die vielen Säuren des Kohlenstoffs, die nach einer ganz andern Ordnung zusammengesetzt sind, als die derjenigen Radicale, die nicht als Bestandtheile in die Zusammensetzung der organischen Natur eingehen können, daſs hier die Analogie mangelt.

Acide hypocarbonique.

Oxalsaure Salze.

Döbereiner *) hat gefunden, daſs zweifach oxalsaures Kali, wenn es so lange gelinde erhitzt wird, bis es in neutrales Salz verwandelt ist, eine sehr saure Flüssigkeit gibt, die aus Ameisensäure,

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831., III. 233., II. 90.

Wasser und einer Spur Oxalsäure besteht. Ferner hat er gezeigt, daſs die Auflösungen mehrerer oxalsaurer Metalloxydsalze, welche durch Kochen nicht zersetzt werden, sich durch den Einfluſs unmittelbaren Sonnenlichtes zersetzen. Hierher gehören Gemische löslicher Platin- oder Iridiumsalze mit Oxalsäure; es entwickelt sich Kohlensäuregas, und das Metall scheidet sich reducirt ab. Am interessantesten ist das Verhalten des oxalsauren Eisenoxyds. Bei einem geringen Säureüberschuſs ist es bekanntlich löslich, während das Oxydulsalz höchst schwerlöslich ist. Wird eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd dem Sonnenlicht ausgesetzt, so fängt bald eine Gährung darin an, es entwickelt sich Kohlensäuregas unter Aufbrausen, die Flüssigkeit trübt sich, und es setzt sich oxalsaures Eisenoxydul in kleinen, gelben Krystallkörnern ab. Wenn das Salz gänzlich in Oxydulsalz verwandelt ist, hört die Gasentwickelung auf. Döbereiner hält es für möglich, daſs man durch Zusatz von Oxalsäure und Einwirkung des Sonnenscheins, in einer Auflösung, welche Eisenoxyd enthält, die Menge der letzteren aus der Menge des sich entwickelnden Kohlensäuregases werde bestimmen können.

Oxalsaures Eisenoxydul.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt Döbereiner, daſs das oxalsaure Eisenoxydul, welches nach seiner Analyse 2 Atome oder 20,16 Proc. Krystallwasser enthält, bei der trockenen Destillation zuerst dieses Wasser, und darauf nicht reines Kohlensäuregas, sondern ein Gemenge von 3 Th. Kohlensäuregas und 2 Th. Kohlenoxydgas liefere, und ungefähr 39 Proc. eines pyrophorischen Rückstandes hinterlasse, welcher bei seiner Verbrennung Kohlensäure entwickele, und beim Glühen in dem Gefäſse, worin er sich gebildet, Kohlensäuregas und ein Gemenge (Verbindung?) von metallischem Eisen und

Eisenoxydul gebe. Demnach verhält sich das oxalsaure Eisenoxydul anders, als das Nickel- und Kobaltsalz, welche in Metall und Kohlensäure zerfallen. Unstreitig hätten die Zersetzungsproducte des Eisensalzes eine ausführlichere Untersuchung verdient, als Döbereiner darauf verwendet hat.

Weinsäure. Braconnot *) hat unter dem Namen einer isomerischen Modification der Weinsäure eine Substanz beschrieben, die erhalten wird, wenn man Weinsäure für sich in einer Retorte schmilzt, ohne dabei die Temperatur bis zur Zerstörung der Säure zu erhöhen. Es bleiben dann 0,91 vom Gewicht der Säure einer etwas aufgeblähten Masse zurück, die nach dem Erkalten gelb und wie Gummi durchsichtig ist, und sich, so lange sie warm ist, in haarfeine Fäden ziehen läfst. In der Luft wird sie feucht. Sie ist noch sauer, gibt aber mit den Basen Salze, die den weinsauren Salzen nicht mehr ähnlich sind. Mit Kalk gibt sie ein gummiähnliches, nicht lösliches Salz, welches beim Behandeln mit warmem Wasser aufquillt und kleisterartig wird. Eben so mit Talkerde. Mit Kali und Natron gibt sie ebenfalls gummiähnliche Salze. Aber unvollständig mit Kali gesättigt, gibt sie einen Niederschlag, der mit Natron Seignettesalz bildet.

Bei einer von mir begonnenen, aber nicht weiter fortgesetzten vergleichenden Untersuchung über das Verhalten der Weinsäure und der Traubensäure bei der trockenen Destillation, erhielt ich ganz denselben von Braconnot beschriebenen Körper, nur mit etwas anderen Eigenschaften, z. B. dafs er in Wasser aufquoll, und es lange dauerte, bis er sich auflöste. Als er aber aufgelöst war und ich,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 299.

zur Abscheidung der noch unveränderten Weinsäure, Kali in kleinen Antheilen nach einander zusetzte und den Weinstein herauskrystallisiren liefs, so fand ich nach einiger Zeit, da ich mich nicht unmittelbar sogleich damit hatte beschäftigen können, die Masse dem Ansehen nach gänzlich in Weinstein verwandelt. — Es ist möglich, dafs hier ein den Phosphorsäuren analoges Verhältnifs statt findet. Dagegen dürfte es wohl nicht als völlig analog mit dem Verhalten zwischen der Weinsäure und der Traubensäure betrachtet werden, und verdient von diesem Gesichtspunkte aus grofse Aufmerksamkeit.

Reagens für Aepfelsäure.

Pfaff *) hat gezeigt, dafs Aepfelsäure, zu welcher man eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak tropft, eine schön pistaziengrüne Flüssigkeit gibt, nicht unähnlich der, welche man mit arseniger Säure erhält, und dafs man, vermöge dieser Reaction, die Gegenwart der Aepfelsäure entdecken kann, wenn diese mit Oxal-, Wein-, Citronen-, Phosphor- und Schwefelsäure etc. vermischt ist. Das Kupferoxyd-Ammoniak mufs aber gerade bis zur Sättigung der Säure zugesetzt werden. Die grüne Farbe, welche das Zwiebeldecoct von Kupferoxyd-Ammoniak annimmt, rührt von den darin enthaltenen äpfelsauren Salzen her.

Galläpfelsäure.

Bei der Analyse der Galläpfelsäure, die ich vor längerer Zeit gemacht habe, wendete ich die Krystalle an, die man erhält, wenn die nach einer der gewöhnlichen Methoden dargestellte Säure sublimirt wird. Ich hielt sie für eine von allem anhängenden Gerbstoff gereinigte Säure, da der Rückstand im Sublimationsgefäfs einen Gerbstoffgehalt verrieth.

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831., I. 357.

Braconnot *) hat eine Vergleichung zwischen der sublimirten und der nicht sublimirten Säure angestellt, woraus zu folgen scheint, daſs beide nicht derselbe Körper sind, und daſs die sublimirte eine Brenzgalläpfelsäure ist. Er fand, daſs wenn auch die angewendete Galläpfelsäure nicht die Leimauflösung fällt, dieselbe doch von dem bei der Sublimation bleibenden Rückstand gefällt wird, daſs also die Bildung der Brenzsäure mit einer Bildung von Gerbstoff in Verbindung steht. Braconnot's sublimirte Säure röthete das Lackmuspapier, die meinige that dieſs nicht. Sie löst sich bei + 13° in $2\frac{1}{4}$ Th. Wasser auf, während die Galläpfelsäure in ihrem reinen farblosen Zustand dazu 100 Th. braucht. Die Brenzsäure läſst sich nicht ohne Zersetzung umsublimiren. Ihre wäſsrige Lösung zersetzt sich nach einigen Tagen von selbst. Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen beiden Säuren besteht jedoch darin, daſs die Brenzsäure, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, augenblicklich zerstört wird, unter Abscheidung von freier Schwefelsäure, und Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul und einer braunen organischen Substanz, die, nach freiwilliger Verdunstung des Gemisches, sich vermittelst Alkohols eisenfrei, aber schwefelsäurehaltig ausziehen läſst, und eine Art Gerbstoff ist, welcher die Leimsolution stark fällt. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul dagegen bringt die brenzliche Säure die gewöhnliche, schwarzblaue Reaction hervor. Dieſs ist der Grund, warum, wenn nur sehr wenig von einem Eisenoxydsalz in die Auflösung der Säure getropft wird, diese Reaction ebenfalls entsteht, in Folge der Wirkung des unzerstörten

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 206.

Theiles der Säure auf das gebildete Oxydulsalz. Die Brenzsäure zersetzt im Augenblick salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul unter Reduction des Metalles. Gewöhnliche Galläpfelsäure gibt mit Eisenoxydsalzen Schwarzblau, fällt oder verändert die Oxydulsalze nicht, und wird von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt, woraus jedoch nach einiger Zeit das Silber metallisch niederfällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird rothgelb gefällt und wird allmälig schmutziggrün. Die Brenzsäure wird von concentrirter Schwefelsäure nicht gefärbt oder zersetzt; die gewöhnliche färbt die Schwefelsäure purpurroth, kann aber durch Wasser niedergeschlagen werden. In der Wärme verwandelt die Schwefelsäure die letztere in Humus, aber nicht in Gerbstoff. Brenzgalläpfelsaure Thonerde ist ein in Wasser lösliches Salz, welches sich in der Wärme trübt und beim Erkalten wieder klärt; auch kann es krystallisirt erhalten werden. Galläpfelsaure Thonerde verhält sich ungefähr ebenso. Aus Brenzgalläpfelsäure und Gerbstoff läfst sich die gewöhnliche Galläpfelsäure nicht darstellen.

Pectin und Gallertsäure.

Braconnot *) hat über die gelatinirende Substanz der Fruchtgeléen eine Untersuchung angestellt. Nach der Entdeckung der Gallertsäure hielt man jene Substanz für diese Säure. Nun aber hat er gefunden, dafs sie nicht Gallertsäure, sondern eine eigene, nicht saure Substanz ist, die er Pectin nennt (von πηκτις, Coagulum), und die bei der geringsten Behandlung mit Alkali (Ammoniak ausgenommen) in Gallertsäure verwandelt wird. Da bei der Bereitung dieser Säure Alkali angewendet wird, so sieht es aus, als wäre sie stets ein Pro-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 266.

duct der Bereitungsmethode; Braconnot glaubt jedoch, dafs sie zuweilen schon in der Pflanze selbst gebildet enthalten sei, und hat angeblich gallertsauren Kalk in verschiedenen Rinden, und gallertsaures Kali in Ballota nigra und foetida gefunden.

Das Pectin ist, nebst Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenleim, in dem Safte fleischiger Früchte aufgelöst enthalten. Wird der ausgeprefste Saft filtrirt und mit Alkohol vermischt, so fällt das Pectin nieder, entweder sogleich, oder es gelatinirt der Saft, wenn der Alkoholzusatz zu geringe war, nach einem oder zwei Tagen; man bringt es auf das Filtrum, wäscht es mit verdünntem Alkohol aus und trocknet es. Es ist dann halbdurchscheinend und sieht wie Hausenblase aus. Es hat keinen oder nur einen faden Geschmack. Es röthet nicht Lackmuspapier, und leimt nicht wie arabisches Gummi. Bei der trockenen Destillation gibt es die gewöhnlichen ammoniakfreien Producte, und hinterläfst eine Kohle, welche beim Verbrennen eine Asche gibt, die aus einem Gemenge von kohlensaurem mit schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk und etwas Eisenoxyd besteht. (Dabei kann man fragen, als was war der kohlensaure Kalk im Pectin enthalten; hatte er Theil daran, dafs das Pectin nicht sauer reagirte?) In Wasser quillt es auf. Mit 100 Theilen Wassers gibt es einen Kleister, mit noch mehr Wasser eine gelatinöse Flüssigkeit. In kochendem Wasser quillt es nicht so gut, wie in kaltem. Enthält das Wasser ein wenig Alkohol, so löst es im Kochen ein wenig Pectin auf, welches beim Erkalten niederfällt. In mehreren dieser Eigenschaften gleicht es dem Pflanzenschleim; mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und Spuren von Welter's Bitter. Seine gelatinirende Auflösung in Wasser wird von

Säuren nicht coagulirt. Wird sie aber mit Salzsäure erhitzt, so wird das Gemische roth, und es bildet sich eine in Ammoniak unlösliche rothflekkige Substanz. Wird Pectin mit kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk versetzt, so entsteht ein gallertsaures Salz. Von Ammoniak wird es nicht verändert. Kohlensaures Kali erzeugt damit Gallertsäure; kohlensaures Natron aber nicht. Einkochen mit reiner Talkerde zur Trockne scheint ebenfalls Gallertsäure hervorzubringen. Die wäfsrige Lösung des Pectins wird von den Baryt-, Strontian- und Beryllerdesalzen, so wie von den Salzen von Quecksilberoxydul, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxyd gefällt oder coagulirt. Sie wird nicht coagulirt von den Kalk- und Thonerdesalzen, von den Chloriden, von Platin und Quecksilber, von salpetersaurem Silberoxyd, von den Salzen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, von Brechweinstein, von kieselsaurem oder chromsaurem Kali, und nicht vom Gerbstoff.

Diese Untersuchung läfst inzwischen noch viel zu wünschen übrig, in Betreff des Verhältnisses, in dem Pectin und Gallertsäure zu einander stehen; vielleicht ist das Pectin nur ein saures Salz von Gallertsäure mit Kalk, oder noch einer andern Basis. Braconnot hat den im Safte befindlichen Pflanzenleim untersucht, da er aber dabei nicht berücksichtigte, denselben mit den Verbindungen der bekannten Pflanzenleimarten mit Pflanzensäuren zu vergleichen, sondern ihn als einen eigenthümlichen animalisch-vegetabilischen Körper betrachtete, so hat diese Untersuchung keine entscheidende Resultate gegeben. Er hat zu zeigen gesucht, dafs diese Fruchtsäfte nicht gähren, ohne Pflanzenleim und Pectin zugleich zu enthalten, und dafs keine dieser Substan-

zen für sich in einer Zuckerlösung Gährung zu veranlassen vermag, während sie zusammen dieselbe sehr schnell bewirken, und wobei das Pectin zerstört wird. Ausgegohrner Johannisbeersaft erregt keine Gährung. Aber die gegohrne Flüssigkeit bekommt in der Luft eine Haut, die abgenommen werden kann und wie die beste Hefe wirkt.

Kaffesäure u. Kaffegerbstoff.

In dem Kaffe hat Pfaff *) eine eigene Säure, begleitet von einem eigenen Gerbstoff, gefunden. Bekanntlich hatte Runge früher gefunden, daſs ein Kaffeaufguſs von Bleizucker, und wenn dieſs aufgehört hat, von Bleiessig gefällt wird, in welchen Niederschlägen Runge eigene, dem Gerbstoff ähnliche Säuren fand. Pfaff hat dieses Verhalten näher untersucht, und hat eine eigene Säure, von ihm Kaffesäure genannt, entdeckt. Man kocht zerstoſsene frische Kaffebohnen mit Wasser, filtrirt und fällt das Decoct mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Nachdem der Niederschlag abgeschieden ist, wird die Flüssigkeit mit Bleiessig ausgefällt, und dieser Niederschlag besonders genommen. Der erste enthält viel Kaffesäure mit weniger Gerbstoff, und der letztere meist Gerbstoff und wenig Säure, beide mit Bleioxyd verbunden.

Diese Niederschläge werden gut ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf die entstandene Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird. Vermischt man sie nun mit einem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich, besonders aus dem zuerst erhaltenen Niederschlag, eine voluminöse, pulverförmige Masse in Menge ab, die mit Alkohol ausgewaschen und getrock-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 31.

trocknet wird. Sie stellt alsdann ein feines, weifses Mehl dar, welches Kaffesäure ist, verunreinigt durch etwas kaffesaure Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd. Durch Auflösung in kochendem Wasser kann sie von diesen befreit werden, indem dabei diese Substanzen, in basische Salze verwandelt, als ein grünliches Pulver zurückbleiben. Pfaff gibt nicht an, wie sich diese Lösung beim Abdampfen verhält, oder wie sie schmeckt; er sagt aber, dafs sie Lackmuspapier stark röthe. Er führt übrigens an, dafs er die Basen auch durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und Ausziehung der Kaffesäure mit Alkohol entfernt habe, indem dabei die schwefelsauren Salze ungelöst bleiben. Wie einem Ueberschufs von Schwefelsäure vorgebeugt wurde, ist nicht angegeben. Die Alkoholsolution hinterliefs beim Verdunsten die Kaffesäure in durchscheinenden, schwach braungefärbten Blättern. Der Hauptcharakter dieser Säure ist, dafs sie, wenn sie sich zufolge einer gelinde erhöheten Temperatur zersetzt, den eigenthümlichen aromatischen Geruch des gebrannten Kaffe's verbreitet, den Schrader durch Erhitzen der einzelnen Bestandtheile des Kaffe's vergebens hervorzubringen suchte. Sie bläht sich dabei nicht auf, und hinterläfst beim Verbrennen keine Asche. — Die Auflösung dieser Säure zersetzt sich leicht und wird braun; ihre Verbindungen mit den Alkalien werden ebenfalls braun, krystallisiren nicht, sondern trocknen zu hornartigen Massen ein. Baryt- und Kalkwasser bewirken darin gelbliche, in Salpetersäure lösliche Niederschläge. Eisenoxydsalze werden von Kaffesäure nicht verändert. Sie fällt die Eiweifslösung, aber der Niederschlag wird nicht grün. Pfaff fand diese Säure aus Kohlenstoff 29,1, Wasserstoff 6,9, Sauerstoff 6,4 zusammengesetzt. Er gibt an, dafs sie beim Erhitzen

23 Proc. Wasser abgeben könne, man findet
nicht bestimmt, ob die Analyse mit der Säure ge
wurde, bevor oder nachdem sie ihr Wasser ver
auch ist ihre Sättigungscapacität nicht bestimmt.

Der Kaffegerbstoff bleibt bei der F
der Kaffesäure im Alkohol aufgelöst, und wird
dem Verdunsten der Flüssigkeit als eine extr
tige Masse erhalten. 6 Pfund Kaffebohnen
4 Unzen. Er ist braun und schmeckt zugleich
und zusammenziehend, ohne alle Bitterkeit;
löslich in Wasser, und in wasserfreiem Alkohol
allen Verhältnissen, auch in Aether. Eisensalz
er grün, mit Kupfersalzen gibt er einen schön
niengrünen, in Ammoniak löslichen Nieders
weinsaures Antimonoxydkali wird davon nic
fällt, auch nicht die Leimauflösung, wohl a
weiſs, wobei die überstehende Flüssigkeit
grün wird. Mit den Alkalien gibt er nicht
stallisirbare, in Alkohol nicht lösliche Verb
gen. Mit den alkalischen Erden gibt er gel
sische, unlösliche Verbindungen. Von Salpete
wird er in Gerbstoff verwandelt.

Säure in Fumaria officinalis.

Winkler *) hat in einem alten Extract
Fumaria officinalis eine körnige Krystallisatio
einem schwerlöslichen Kalksalz gefunden, w
nach Abwaschung des Extracts mit kaltem W
in seinem 30fachen Gewicht kochenden Wa
aufgelöst und mit 0,55 seines Gewichts kryst
ter Oxalsäure zersetzt wurde, wodurch oxa
Kalk und eine saure Flüssigkeit entstand, au
cher sich nach dem Einkochen eine braune Kry
lisation von feinen Nadeln absetzte, die durch
blimation schneeweiſs erhalten wurden. Diese S

*) Buchner's Repertorium, XXXIX. 48.

die Winkler *Fumariasäure* nennt, ist geruchlos, in der Luft unveränderlich und von rein saurem Geschmack. Sie sublimirt sich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe reizen stark die Augen, und condensiren sich theils in langen Nadeln, theils in Flokken. Die reine Säure hinterliefs keinen Rückstand. Sie läfst sich entzünden und verbrennt mit blafsblauer Flamme. In Wasser ist sie nicht besonders leicht löslich; sie braucht davon doppelt so viel, als ein gleiches Gewicht Bernsteinsäure. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird sie in Menge aufgelöst, und krystallisirt daraus beim Verdunsten. Von concentrirter Salpetersäure und von kalter Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie krystallisirende Salze. Diese Salze fällen die neutralen Auflösungen von Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Der Bleiniederschlag ist etwas löslich und zeigt sich anfänglich nicht. Der Kupferniederschlag ist hellblau. Er möchte sich zur Abscheidung der Säure aus dem ersten Extract eignen. Es wollte übrigens nicht glücken, diese Säure aus dem im frischen Extract gebildeten pulverförmigen Absatz abzuscheiden. Es ist zu erinnern, dafs diese Säure bereits von Peschier gefunden zu sein scheint. (Jahresb. 1832, p. 232).

Säure in Semen Cinae.

Im Semen Cinae hat Kahler*) eine eigene krystallisirende Säure gefunden. Sie gibt mit Kali ein krystallisirendes Salz. Sie ist im Aetherextract von Sem. Cinae enthalten, und läfst sich mit Wasser daraus ausziehen.

Vegetabilische Salzbasen.

Ein Theil der vegetabilischen Salzbasen, von denen Liebig die im vorigen Jahresb., p. 228., an-

*) Brandes Archiv, XXXV. 218.

Erneuerte Analysen.

geführten umsichtsvollen Analysen angestellt hat, sind von Neuem von Henry und Plisson*) analysirt worden, mit folgenden Resultaten:

	Morphin.	Chinin.	Cinchonin.	Strychnin.	Brucin.
Kohlenstoff	70,52	74,55	78,88	76,40	70,48
Wasserstoff	7,99	8,43	8,88	7,88	7,81
Stickstoff	4,79	8,30	9,35	7,50	6,79
Sauerstoff	16,70	8,72	2,89	8,22	14,92

Bei Vergleichung derselben mit denen von Liebig findet man sie in mehreren Punkten wesentlich davon abweichend.

Brande**) hat das Verhalten der vegetabilischen Salzbasen in der electrischen Säule untersucht. Er fand, dafs sie für sich nicht zersetzt werden, und im Quecksilber, als negative Leiter, nichts absetzten. Ihre Salze werden, wie andere Salze, in Säure und Basis zersetzt, doch ist diefs nicht so ausgezeichnet, dafs man sich in gerichtlich-medicinischen Untersuchungen der electrischen Säule zu ihrer Entdeckung oder Abscheidung bedienen könnte.

Morphin und Narcotin.

Duflos***) hat bemerkt, dafs zweifach kohlensaures Kali aus der Opiumauflösung das Narcotin, und nicht das Morphin fällt, und hat hierauf eine Bereitungsmethode beider gegründet. Das Morphin wird folgendermafsen erhalten: 4 Pfund in kleine Stücke zerschnittenes Opium werden 3 Mal nach einander mit hinreichend kaltem Wasser macerirt, und der Rückstand ausgeprefst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt, und alsdann ½ Pfund zweifach kohlensaures Kali ohne Hülfe von Wärme darin aufgelöst. Der dabei gebildete Niederschlag wird

*) Journ. de Pharm. XVII. 453.

**) Journ. of the Royal Institution, I. 250.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 105 u. 217.

abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit hierauf so lange gekocht, bis alles Kalisalz in neutrales Salz verwandelt ist. Die Flüssigkeit läfst man alsdann 24 Stunden lang ruhig stehen, während dessen das Morphin in schmutzig weifsen Krystallen herauskrystallisirt, die man mit heifsem Wasser abwäscht. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt; man vermischt die Auflösung mit Alkohol, so dafs alles zusammen 9 Pfund ausmacht, und schlägt mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschufs nieder. Nach 24 Stunden hat sich alles Morphin in Krystallen abgesetzt, die man nochmals derselben Operation unterwirft, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Es beträgt 4 Unzen. Aus den spirituösen Flüssigkeiten, die man mit einer Säure genau neutralisirt und zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt, setzt sich dann noch ein wenig Morphin ab.

Nach Duflos braucht das Morphin ungefähr 400 Th. kochendheifsen, und 1000 Th. kalten Wassers zur Auflösung. Ferner fand er, dafs 100 Th. Weingeist von 0,83 im Kochen 7,5 Th. Morphin auflösen, wovon beim Erkalten wieder 2,5 herauskrystallisiren. Es ist in Aether unlöslich. Er fand, dafs eine kalte Auflösung von Morphin in Wasser augenblicklich in Goldchlorid-Auflösung eine blaue Farbe hervorbringt, die sich noch nach 24 Stunden erhielt. In Eisenchlorid dagegen brachte sie keine Farbenänderung hervor, es fiel nur nach einiger Zeit etwas Eisenoxyd nieder. Dagegen aber gab die Lösung in Alkohol, zu Eisenchlorid gemischt, Blau. Der Unterschied in dem Verhalten dieser beiden Auflösungen liegt nur darin, dafs die wäfsrige Lösung zu wenig Morphin enthält, um die Reaction hervorzubringen. Kaustisches Ammoniak von 0,97 spec. Gewicht löste $\frac{1}{117}$ seines Gewichts Morphin auf, wel-

ches beim Verdunsten wieder krystallisirte. Von kaustischem Kali wird es in Menge aufgelöst, die Lösung färbt sich braun und wird immer dunkler. Concentrirte Schwefelsäure löst es schnell und ohne Farbe auf. Im Uebrigen bemerkt er, dafs die neutralen Morphinsalze von zweifach kohlensauren Alkalien gefällt werden, was nicht der Fall sein soll, wenn sie, wie in der Opiuminfusion, freie Säure enthalten.

Das Narcotin erhält man aus dem mit Wasser ausgezogenen Opium, so wie aus dem mit zweifach kohlensaurem Kali gebildeten Niederschlag, wenn diese mit Alkohol von 80 Proc. so lange ausgezogen werden, als sich noch etwas auflöst, worauf man $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ vom Alkohol abdestillirt und den noch kochendheifsen Rückstand auf ein flaches Gefäfs ausgiefst. Nach 24 Stunden hat sich daraus das Narcotin abgesetzt, welches man mit kaltem Spiritus abwäscht und zum Umkrystallisiren in kochendem Alkohol auflöst.

Das Narcotin ist in kochendem Wasser ganz unlöslich. 100 Th. 85procentiger Alkohol lösen im Kochen 5 Th. auf, wovon 4 Th. beim Erkalten herauskrystallisiren. 100 Th. Aether von 0,735 lösen im Kochen 2,1 Th. Narcotin auf, wovon wieder 1,33 beim Erkalten herauskrystallisiren. Von kaustischem Ammoniak oder Kali wird es nicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe leicht auf und färbt sich dadurch schön roth. Diese Lösung wird nicht von Wasser gefällt; das Narcotin ist dabei zerstört worden. In verdünnter Säure aufgelöst, zur Trockne verdunstet und gelinde erhitzt, wird die Masse grün. Eine gesättigte Lösung von Narcotin in einer verdünnten Säure gibt in Goldchlorid einen hellgelben, nach einiger Zeit grünwerdenden Niederschlag; in Platinchlorid einen käsigen, hellgelben, in

überschüssiger Säure löslichen, und in Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, von welchem letzteren Duflos angibt, daß er nur Narcotin sei. Von Galläpfelinfusion wird es stark gefällt. Auch von zweifach kohlensaurem Kali, aber nicht so vollständig, daß nicht beim Erhitzen der gefällten Lösung von Neuem ein kleiner Niederschlag entstände.

Ob das Narcotin die Eigenschaften einer Basis habe oder nicht, darüber sind die Meinungen getheilt gewesen. Mehrere Verfasser haben sie gänzlich geläugnet. Durch einige Versuche von Robiquet *) werden sie jedoch unzweifelhaft dargelegt. Er leitete Salzsäuregas über kaltes Narcotin; das Gas wurde unter Wärmeentwickelung absorbirt, und es entstand ein trocknes, salzsaures Narcotin, das zwar auf freie Säure reagirte, aber nicht sauer schmeckte. Es konnte in Wasser aufgelöst und im Wasserbade zur Trockne verdunstet werden, ohne die Säure zu verlieren. Dasselbe war der Fall, als liquide Salzsäure mit Narcotin gesättigt wurde. 1 Th. concentrirte Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, löste 8 Th. Narcotin auf. Die Verbindung hatte allen sauren Geschmack verloren, und erhielt sich unverändert, als das Wasser durch Verdunsten vermindert wurde. Die Essigsäure dagegen kann sich nicht in Verbindung mit Narcotin erhalten. Sie löst es zwar auf, aber beim Verdunsten geht die Säure weg und das Narcotin krystallisirt. Schwefelsaures und salzsaures Narcotin werden durch Eintrocknen gummiartig, und sind nachher in Wasser wieder vollständig löslich.

Strychnin u. Brucin.

Duflos **) hat ferner Mehreres über die Be-

*) Journ. de Pharm. XVII. 673.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. II. 68.

reitung des Strychnins und Brucins aus Krähen-
über ihre Scheidung und ihr übriges Verhalten
gegeben, worüber das Einzelne in seiner Ab-
lung nachzusehen ist. Er findet einen 70proc-
gen Alkohol als das beste Lösungsmittel für St-
nin; derselbe nimmt 0,05 seines Gewichtes d-
auf. Das Brucin scheidet er davon durch A-
chung des Strychnins zuerst mit wasserfreiem A-
hol, welcher das meiste Brucin aufnimmt, und
auf durch Kochen mit Wasser, bis die erk-
Flüssigkeit von einigen Tropfen rauchender S-
tersäure nicht mehr braun gefärbt wird.
Reaction ist so empfindlich, dafs sie noch ent-
wenn die Flüssigkeit nur $\frac{1}{1200}$ ihres Gewichts
cin enthält.

Robiquet*) gibt an, das Strychnin k-
sich mit Kalkerde verbinden und bilde damit
biegsame, feine Krystallfasern. Diese Angabe m-
jedoch einer genaueren Prüfung bedürfen.

Liebig**) hat das schwefelsaure Stry-
untersucht, und hat gefunden, dafs es wass-
erhalten werden kann, so dafs also die im vo-
Jahresbericht, p. 232., geäufserte Vermuthung,
die Sauerstoffsalze der vegetabilischen Salzba-
Atome Wasser enthalten, kein allgemein gelt-
Gesetz zu sein scheint. In lufttrocknem schw-
sauren Brucin fand er 10,2 Proc. Wasser, d.
Atome, in dem in der Wärme getrockneten
gen nur 5,32 Proc. oder 2 Atome.

Chinin und Cinchonin.

Duflos***) gibt über das Chinin und C-
chonin einige Berichtigungen und Zusätze zu

*) Journ. de Pharm. XVII. 102.

**) Poggend. Annalen, XXI. 487.

***) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. II. 304.

Angaben über ihr Verhalten an. Das Chinin schmilzt bei + 120° und verliert dabei 4½ Proc. Wasser. Alkohol von 90 Proc. löst im Kochen ungefähr sein halbes Gewicht davon auf und setzt beim Erkalten nichts ab. Die klebrige Masse, die sich angeblich beim Erkalten absetzen soll, ist ein unreines Gemenge der beiden Basen mit einer harzigen Substanz (d. i. Sertürner's Chinoiden). Beim langsamen Verdunsten des Alkohols krystallisirt das Chinin in kleinen, perlmutterglänzenden, warzenförmigen Gruppen. Von kaustischem Alkali wird es nicht aufgelöst, es vermindert vielmehr das Lösungsvermögen des Wassers.

Das Cinchonin schmilzt bei + 165°, ohne sich zu färben oder zu zersetzen, verliert dabei nichts an Gewicht, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Beim Schmelzen sublimirt sich etwas davon in benzoësäureähnlichen Krystallen; erst bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von kaustischen Alkalien und deren zweifach kohlensauren Salzen wird es aufgelöst.

Zur Prüfung der Chinarinde bedient sich Duflos eines Verfahrens, welches mir alle Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Er zieht z. B. 1 Drachme fein gepulverte Chinarinde mit 1 Unze Wasser und ½ Drachme concentrirter Essigsäure aus, entweder in einer Extractionspresse, oder durch einige Minuten langes Kochen; nachdem diefs mit neuer Flüssigkeit nochmals wiederholt worden ist, wird filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und, wenn die Masse noch sauer ist, diese wieder aufgelöst und nochmals abgedampft, so dafs alle Essigsäure weggeht. Der Rückstand wird hierauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Auflösung durch Blutlaugenkohle filtrirt, wodurch sie farblos wird,

Pers., welche man zuweilen in den Apotheken unter dem Namen Radix kristolochaae fabaceae findet.

Atropin und Hyoscyamin.

Nach Brandes's *) Angabe erhält man durch Destillation der Folia belladonnae oder Hyoscyami mit Wasser und Kalkhydrat ein Destillat, welches, aufser dem Geruch nach Ammoniak, den eigenen narkotischen Geruch der Pflanze besitzt. Durch Sättigung mit Salzsäure verschwindet aller Geruch. Nachdem man die gesättigte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft hat, behandelt man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, wobei der Salmiak ungelöst bleibt; die Alkohollösung gibt beim Abdampfen einen gelben, zähen Rückstand, den man mit etwas Wasser und Kalkhydrat destillirt. Das Destillat reagirt alkalisch und besitzt in hohem Grade den Geruch der frischen Pflanze; es ist giftig, zersetzt sich aber leicht durch Einwirkung der Luft, so dafs die anfangs wasserklare Flüssigkeit sich bald braun zu färben anfängt.

Coniin.

Der bisher vergebens gesuchte giftige Stoff in Conium maculatum ist nun von Geiger entdeckt worden **); er ist eine flüchtige Salzbasis, analog der im Taback. Geiger nennt ihn Coniin. Er findet sich in der gröfsten Menge in den reifen und den unreifen Samen und den Blüthentheilen; auch in den frischen Pflanzen ist er enthalten, die jedoch beim Trocknen den gröfsten Theil davon verlieren, während er sich in den Samen ziemlich wohl erhält. 6 Pfund frischer oder 9 Pfund trockner Samen geben nahe eine Unze, während man von 100 Pfund frischer Pflanze kaum 1 Drachme bekommt. — Das

---

*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 118.

**) Geiger's u. Liebig's Magazin, XXXV. 72. 259, und XXXVI. 159.

Coniin wird am besten auf folgende Weise dargestellt: Der reife oder unreife Samen, und die Theile, worauf er sitzt, werden so lange mit Wasser und kohlensaurem Kali, welches mit Kalkhydrat vermischt ist, destillirt, als noch das Wasser riechend übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, bevor es sich noch hat färben können. Ein darauf schwimmendes flüchtiges Oel, welches kein Coniin enthält, wird abgeschieden. Die Lösung wird bei gelinder Wärme zur Syrupsdicke abgedampft, wobei sie sich braun färbt. Dieser Rückstand, welcher schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Coniin, und Producte von der durch den Einfluſs der Luft bewirkten Zersetzung des letzteren Salzes enthält, wird mit einem Gemische von 3 Th. wasserfreien Alkohol und 1 Th. Aether behandelt, welches das schwefelsaure Coniin auflöst und das Ammoniaksalz zurückläſst. Das Lösungsmittel wird abdestillirt, und der Rückstand mit Wasser vermischt, worauf man ihn im Wasserbade eindampft, bis aller Alkohol verdunstet ist und die Masse nach Conium zu riechen anfängt. Die syrupdicke Masse wird nun in einer Retorte mit Kalihydrat vermischt, und in einem Bade von Chlorcalciumlösung das Coniin abdestillirt. Zuerst geht eine dünne Flüssigkeit über, die eine Lösung von Coniin in Alkohol ist. Sobald sich diese zu trüben anfängt, wird die Vorlage gewechselt; sie muſs vollkommen trocken und künstlich abgekühlt sein. Das nun Uebergehende theilt sich in zwei Schichten. Die obere ist ölartig und besteht aus Coniin, welches Wasser aufgelöst enthält; die untere ist eine gesättigte Lösung von Coniin in Wasser. Nachdem die Masse in der Retorte fast trocken geworden ist, wird wieder Wasser und etwas Kalihydrat zugesetzt und von Neuem destil-

lirt, auf welche Weise man die Destillation no
mehrere Male zu wiederholen haben kann, ehe all
Coniin übergegangen ist.

Der ölige Theil davon wird alsdann in ein
anderen Retorte so lange mit Chlorcalcium vers
als man dieses erweichen und aufgelöst werden si
worauf man destillirt. Nun geht das Coniin w
serfrei und farblos über. Dabei entwickelt si
viel Ammoniak von zersetztem Coniin, welches ei
braune, harzige Masse zurückläfst. Um es vom A
moniak zu befreien, kann es nochmals für sich d
stillirt werden, wobei jedoch stets wieder etwas z
setzt wird. In luftleeren Gefäfsen destillirt es g
unverändert über.

Das Coniin ist eine farblose, ölige Flüssig
die auf Papier einen verschwindenden Fettfleck
macht. Es hat einen eigenthümlichen, durchdring
den, ekelhaften Geruch, der in der Entfernung ei
Aehnlichkeit mit dem von Rattenurin hat und d
vom Conium gleicht, in der Nähe aber anders ist,
Augen zum Thränen reizt und Schwindel verurs
es hat einen scharfen, tabackartigen Geschmack.
ist sehr giftig und bedeutend mehr als seine Sa
Es bewirkt Erweiterung der Pupille. Sein spec. G
wicht ist 0,89. Es siedet bei + 150°, und de
lirt dem gröfsten Theil nach unzersetzt über. I
Wasserdämpfen verflüchtigt es sich noch leichter.
brennt wie ein flüchtiges Oel. Auf Reaction
pier wirkt das wasserfreie Coniin nicht, sobald a
Wasser hinzukommt, reagirt es alkalisch, selbst a
Rhabarberpapier. Zu Wasser zeigt das Coniin
ganz eigenthümliches Verhalten. Bei + 15° nimmt
ohne seine ölige Beschaffenheit zu verlieren, un
fähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasser auf, und um so m
davon, je niedriger die Temperatur ist, so dafs

bei — 5° mehr als das gleiche Gewicht aufnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur scheidet sich in gleichem Grade das Wasser wieder ab, so dafs ein wasserhaltiges Coniin stets durch Erwärmen, selbst schon durch Erwärmen mit der Hand, getrübt, und beim Abkühlen wieder klar wird. Dagegen, um sich in Wasser aufzulösen, braucht 1 Th. Coniin 100 Th. Wassers. Mit wasserfreiem Alkohol vermischt es sich nach allen Verhältnissen, und seine Löslichkeit in Wasser wird durch Alkohol in dem Grade vermehrt, dafs 1 Th. Coniin, in 4 Th. Alkohol gelöst, von Wasser nicht mehr getrübt wird. In Aether, Terpenthinöl und Mandelöl ist das Coniin leicht löslich. Es läfst sich unverändert aufbewahren bei abgehaltenem Luftzutritt; von der Luft aber wird es allmälig zersetzt, es entbindet sich Ammoniak, und es bildet sich eine braune, harzähnliche, nicht giftige Substanz, aus welcher sich durch Zusatz von Ammoniak kein Coniin wieder herstellen läfst. Von kaustischen Alkalien wird es nicht zersetzt. Mit Säuren bildet es Salze, die nicht zum Krystallisiren geneigt zu sein scheinen, und die durch den Zutritt der Luft gerade wie das freie Coniin zersetzt werden. Nach Versuchen, die jedoch Geiger nicht für zuverlässig genug hält, wäre sein Atomgewicht 1406,25 *).

Liebig hat gezeigt, dafs das Coniin, unter der Luftpumpe mit Schwefelsäure zusammengestellt, bald alles freie Ammoniak verliert, und dafs es nach längerer Zeit endlich selbst verdunstet und sich mit der Schwefelsäure verbindet. Liebig stellte unter die Glocke der Luftpumpe zwei Uhrgläser, das eine mit

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXVI. 161.

rauchender Salzsäure, das andere mit ammoniakfreiem Coniin. Nach kurzer Zeit hatten sie sich einander gesättigt und in beiden Gläsern ein grofsblätteriges, krystallisirtes, farbloses Salz hervorgebracht, welches in der Luft schnell zerflofs; aber durch Verdunsten in der Wärme wieder blätterig krystallisirt erhalten werden konnte, wobei es jedoch zuerst purpurfarben, dann indigblau und zuletzt braun wurde. Liebig fand das Coniin zusammengesetzt aus

Kohlenstoff	66,913	Atome	12
Wasserstoff	12,000	—	28
Stickstoff	12,805	—	2
Sauerstoff	8,282	—	1.

Hiernach berechnet, wird sein Atomgewicht 1369,986, was mit dem von Geiger gefundenen nahe übereinstimmt.

Das braune Harz, welches sich bei der Zersetzung des Coniins durch Einflufs der Luft erzeugt, besitzt, nach der Lösung in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser, folgende Eigenschaften: Es ist schwarz oder schwarzbraun, schmeckt bitter, aber nicht scharf, behält lange das Wasser, und bleibt dadurch weich, erhärtet aber nach völligem Austrocknen. Es behält hartnäckig etwas Coniin zurück und riecht darnach. Es ist leicht schmelzbar und leicht entzündlich; sinkt in Wasser unter. Damit gekocht, schwimmt es darauf, verbindet sich mit etwas Wasser, wird zähe und halbflüssig. Es ist ein wenig in Wasser löslich, ungefähr 1 Theil in 720 Theilen. In Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol reagiren alkalisch, ob von Ammoniak, oder von Coniin, oder zufolge eigener basischer Eigenschaften, ist nicht bestimmt. Es wird von Säuren gelöst, wel-

welche Lösungen durch Einflufs der Luft noch ferner verändert werden.

Pikrotoxin.

Oppermann *) hat das Pikrotoxin analysirt, und aus 61,53065 Kohlenstoff, 6,22160 Wasserstoff und 32,24775 Sauerstoff, ohne Stickstoff, zusammengesetzt gefunden. Diese Verhältnisse stimmen mit der Formel $C^5H^6O^2$ überein. Die Abwesenheit des Stickstoffs scheint das Pikrotoxin ganz sicher aus der Klasse der vegetabilischen Salzbasen auszuschliefsen.

Guaranin.

Trommsdorff **) hat das Guaranin untersucht und einen Theil seiner Eigenschaften, so wie seine Sublimirbarkeit bestätigt. Als die Dämpfe von Guaranin durch eine glühende Röhre geleitet wurden, fand sich in den Zersetzungsproducten Ammoniak, zum Beweis, dafs es in seiner Zusammensetzung Stickstoff enthält. Es ist in 6 Th. kochenden Wassers löslich; die Lösung gestehet zu einer weifsen, krystallinischen Masse. Alkalische Reaction war bei demselben nicht zu entdecken, weder auf Lackmus, Curcuma, Fernambuck, noch Rhabarber. Von kaltem wasserfreien oder wasserhaltigen Alkohol wird es schwer aufgelöst, leicht von kochendem. Eben so verhält es sich zu Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefelsäure löst es auf, ohne sich zu färben, und Wasser fällt es daraus nicht wieder. Essigsäure löst es auf, kann aber vollständig davon abgedunstet werden. Aus einer gesättigten warmen Lösung in Salzsäure krystallisirt reines Guaranin. Hieraus schliefst Trommsdorff, dafs dieser Körper keine basischen Eigenschaften habe. Dieser

*) Poggend. Annal. XXIII. 445.

**) Trommsdorff's Neues Journal der Pharmacie, XXIII. 1. 23.

Schlufs kann richtig sein; da aber dieser K…
Stickstoff enthält, von Galläpfelinfusion gefällt …
da seine wäfsrige Auflösung aus Goldchlorid …
weifsgelbe, käsige Masse in Menge fällt, und in …
petersaurem Silberoxyd einen weifsen, im Licht…
purblau werdenden, und in salpetersaurem Q…
silberoxydul einen weifsen Niederschlag gibt, so …
vielleicht die Frage in Betreff der basischen E…
schaften des Guaranins zu noch bestimmteren R…
taten gebracht zu werden verdient. Trommsd…
hat aufserdem das Guarana analysirt und darin …
funden 0,34 Pflanzenfaser, 0,16 Gummi und St…
0,035 grünes fettes Oel, 0,025 Verbindung von …
und Oel, 0,40 eisengrünenden Gerbstoff und …
Guaranin.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

Becquerel *) hat das Verhalten des Zu…
in der electrischen Säule untersucht. Er hatte …
Zuckerauflösung mit Kalkhydrat gesättigt, und …
dieselbe der zersetzenden Wirkung der electri…
Säule aus. Dabei erhielt er auf dem positiven P…
Krystalle von kohlensaurem Kalk, von der pag. …
erwähnten Art, und zuletzt verschwanden diese, …
der Zucker war in Kohlensäure und Essigsäure …
setzt, die sich, mit Kalk gesättigt, in der Flüssig…
fand. Darauf versuchte er eine ähnliche Zersetz…
des Zuckers, ohne Electricität zu bewirken, auf …
Art, dafs er Zucker in Wasser löste, und …
Kalihydrat und dann frisch bereitetes, noch …
ses Kupferoxydhydrat hinzusetzte. Es ergab …
dafs der Zucker, mit Hülfe des Kalihydrats, …
Theil des Hydrats zu einer blauen Flüssigkeit lö…

Trennung von Gummi und Zucker.

Mit Gummi dagegen fand diefs nicht statt; statt d…
sen verband sich dieses mit dem Kupferoxydhyd…

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 5.

zu einer in Wasser unlöslichen, weifsen Masse. Auf diese Weise behandelte er ferner Leinsamen-Decoct, und fand, dafs, nachdem der Pflanzenschleim und das Gummi vom Kupferoxydhydrat gefällt waren, eine blaue Auflösung blieb, welche die Gegenwart von Zucker anzuzeigen schien. Es ist wohl möglich, dafs, wenn man gewifs weifs, welche andere Substanzen noch als Gummi auf diese Weise gefällt werden, und welche andere noch als Zucker eine blaue Auflösung geben, diese Thatsache entweder als Reactions-, oder selbst als Scheidungsmittel anwendbar werden kann.

Als die Zuckerauflösung mit den Hydraten von Kali und Kupferoxyd gekocht wurde, so wurde sie zersetzt und das Kupferoxyd schlug sich als Kupferoxydul nieder (Becquerel hält es für eine Verbindung von Kupferoxydul mit Kali), das Kali wurde kohlensauer und der Zucker zersetzt. Betrug die Menge des Hydrats ungefähr das 5fache von der des Zuckers, und wurde während des Kochens so lange Kupferoxydhydrat zugesetzt, als noch zersetzt wurde, so wurde der Zucker vollständig zerstört. Es bildete sich kein Alkohol, das Kali aber war mit Kohlensäure und etwas Essigsäure verbunden. Ob das Kupferoxydul eine aus den Bestandtheilen des Zuckers gebildete Substanz aufgenommen habe, findet man nicht untersucht. Die Hydrate von Baryt-, Strontian- und Kalkerde können nicht mit Kupferoxydhydrat weder die blaue Auflösung, noch durch Kochen die vollständige Zersetzung des Zuckers bewirken, vermuthlich gerade aus diesem Grunde. Jedoch bringen sie Kupferoxydul hervor, von dem Becquerel nicht annimmt, dafs es mit einem kohlensauren Erdsalze gemengt, wie es doch der Fall sein mufs, sondern welches

er als eine Verbindung der Erde mit Kupferoxydul (Protocuprate de barite, de chaux) ansieht.

Mannazucker. Henry und Plisson *) haben den Mannazucker analysirt. Sie fanden darin 38,770 Kohlenstoff, 8,487 Wasserstoff, 52,743 Sauerstoff, welches Resultat wenig von de Saussure's abweicht. Jedoch haben sie ungefähr 1 Proc. Wasserstoff mehr. Dagegen erhielt Oppermann **), unter Liebig's Anleitung, folgendes Resultat von der Analyse des Mannazuckers:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,3274	4	40,13
Wasserstoff	7,7287	9	7,37
Sauerstoff	51,8439	4	52,50.

Moosstärke. Béral, Coldefy Dorly, Zier und Robinet ***), streitend um die Priorität, empfehlen die Bereitung der Moosstärke aus isländischem Moos in der Art, daſs man das Moos zuerst auskochen und auspressen, und alsdann, nach dem Filtriren, die heiſse Masse noch flüssig mit ihrem halben Gewicht Spiritus vini rectificatus vermischen soll. Die nach dem Erkalten gelatinirte Masse wird zum Ablaufen des Flüssigen auf ein Pferdehaarsieb gebracht, und die gelatinöse Stärke alsdann mit noch halb Mal so viel Spiritus, als zur Fällung gebraucht wurde, abgewaschen. Mit dieser Behandlung wird die Ausziehung des bitteren Stoffes und die Gewinnung einer reinen Moosstärke bezweckt. Es ist sonderbar, daſs man in Frankreich eine so kostbare Methode zur Erreichung eines Zweckes anwendet, den man in Schweden und Deutschland durch Anwendung

*) Journ. de Pharm. XVII. 448.
**) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 232.
***) Journ. de Pharm. XVII. 362 u. 461.

einer sehr verdünnten kalten Aschenlauge bereits seit 20 Jahren erreicht hat. Auch ist es sonderbar, dafs man nicht lieber zur Ausziehung des bitteren Stoffes das Moos vor dem Auskochen mit Spiritus behandelt, wodurch weniger Spiritus verbraucht wird, und derselbe durch Destillation wieder ganz erhalten werden kann, was auf die andere Art nicht möglich ist, weil die Stärkegelée viel davon eingesogen enthält.

Gummi.

Guerin *) hat eine ausführliche Arbeit über die Gummiarten angestellt; er rechnet dazu nur diejenigen, welche mit Salpetersäure Schleimsäure geben. Er theilt sie in 3 Arten ein: 1) Arabin, löslich in kaltem Wasser; 2) Bassorin, mit Wasser Schleim bildend, ohne sich aufzulösen, und 3) Cerasin, ebenfalls einen Pflanzenschleim, aber weniger Schleimsäure bildend als Bassorin (=16:22). Er hat eine Menge Gummiarten analysirt. Da die Arbeit nur erst durch Zeitungsartikel bekannt ist, so werde ich erst in einem der nächsten Berichte das Nähere darüber angeben können.

Trommsdorff **) (Sohn) hat das sogenannte Gomme d'acajou, welches von Anacardium oxidentale L. erhalten wird, analysirt. Es besteht aus einem Gummi eigener Art 76,8, Pflanzenschleim 4,8, Harz 0,4, Feuchtigkeit 16,6 (Verlust 1,4). Das Gummi unterscheidet sich vom arabischen dadurch, dafs es nicht von Borax, Eisenoxydsalzen und kieselsaurem Kali gefällt wird, wie es mit dem arabischen Gummi der Fall ist. Seine Verbindung mit Bleioxyd (d. h. die Verbindung, die bei Vermischung einer Gummilösung mit basischem essigsauren Blei-

*) Le Lycée, 10. Nov. 1831 u. 12. Jan. 1832.

**) Trommsdorffs, N. Journ. d. Pharm. XXII. 2. 250.

oxyd entsteht) ist in Wasser viel löslicher, als
von arabischem Gummi. Bei Behandlung mit
petersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und
schmierige Mutterlauge.

Pflanzenwachs und Bienenwachs.

Oppermann *) hat drei Wachsarten
sirt, ein Pflanzenwachs aus Ostindien, eines aus
silien, und gewöhnliches Bienenwachs. Folg
sind die Resultate:

	Ostind.	Brasil.	Bienenw.
Kohlenstoff	70,9683	72,2587	81,291
Wasserstoff	12,0728	12,7025	14,072
Sauerstoff	16,9589	16,0388	4,636

Diese Resultate weisen einen bedeutenden
terschied zwischen Pflanzenwachs und Bienenw
aus. Dabei hat man sich jedoch zu erinnern,
alle drei Gemenge von mehreren festen Fett
sind. Die eigentliche Frage ist, ob die darin
haltenen Arten von festem Fett unter einander
verschiedener Natur sind, oder ob sie blofs in
Proportionen variiren. Das erstere scheint zwi
Pflanzen- und Bienenwachs der Fall zu sein,
letztere zwischen den beiden Pflanzenwachsart

Das ostindische (japanesische) Wachs war
gelb, durchscheinend, spröder als Bienenwachs
weniger fettig anzufühlen, beim Kneten weicher
zäher als dieses, wurde beim Kauen breiig, und
terliefs einen Geschmack nach ranzigem Fett
riecht ranzig und zugleich nach Wachs. Sein
Gewicht war 0,97. Es schmilzt bei +50° und
bei +42,5 zu erstarren an. In Alkohol zerfäll
und löst sich in seinem 24fachen Gewicht wa
Alkohols, von dem wieder beträchtlich viel ver

---

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXV. 57.

stet werden kann, ohne dafs sich alsdann beim Erkalten bedeutend vom Wachs abscheidet. Es verseift sich leicht und gibt mit Natron eine Verbindung, die nach dem Eintrocknen im Wasserbad pulverförmig zurückbleibt. Wird diese Seife mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich eine von der Talgsäure verschiedene, fette Säure ab, die bei + 60° schmilzt und bei + 58°,5 erstarrt.

Das amerikanische Wachs war im Aeufsern dem ostindischen sehr ähnlich, dessen spec. Gewicht es auch hatte. Es schmilzt bei + 49° und erstarrt bei + 45°. Die Natronseife wurde pulverförmig, aber brauner als die vorhergehende.

Flüchtige Oele, ihre Abscheidung bei Analysen.

Bonastre *) schlägt folgende Methode vor, zur Abscheidung von flüchtigen Oelen aus Harzen und Gummiharzen, welche diese Oele bei der Destillation mit Wasser für sich schwer entweichen lassen: Man löst das Harz in kaltem Alkohol auf, läfst aus dieser Auflösung bei niedriger Temperatur den Alkohol freiwillig verdunsten, und destillirt alsdann das Harz, wenn es nur noch so viel Alkohol enthält, dafs es weich ist, vorsichtig mit Wasser. Dabei scheint Bonastre nicht in Anschlag gebracht zu haben, dafs selbst auch bei niedriger Temperatur mit dem Alkohol Oel abdunstet, und dafs der nicht verdunstete Theil Gelegenheit hat, sich zu verharzen.

Flüchtige Oele mit Jod.

Zeller **) hat eine ausführliche Untersuchung über das Verhalten der flüchtigen Oele zu Jod angestellt, mit besonderer Rücksicht auf eine Anwendung desselben zur Entdeckung der Verfälschung flüchtiger Oele. Bekanntlich haben nämlich einige

*) Journ. de Pharm. XVII. 108.
**) Brandes's Archiv, XXXVI. 257.

flüchtige Oele die Eigenschaft, bei Zusatz von Jod mit Heftigkeit zu verbrennen, wodurch sich erkennen läfst, sowohl ob ein solches Oel mit einem nicht verbrennenden sehr verdünnt, als auch umgekehrt, ob ein Oel der letztern Art mit einem, welches explodirt, vermischt ist. Der Versuch wird am besten auf einem dünnen Uhrglas angestellt, in der Art, dafs man auf einmal 1 Th. Jod mit 3 Th. Oel vermittelst eines Glasstabes zusammenrührt. Flüchtige Oele, die mit Jod explodiren, sind 1) hinsichtlich der Zusammensetzung, diejenigen, welche wenig oder keinen Sauerstoff enthalten (z. B. Terpenthin-, Citronen-, Rosmarin-Oel). Hiervon macht jedoch das Lavendelöl eine Ausnahme, welches explodirt, ungeachtet es 13 Proc. Sauerstoff enthält; 2) hinsichtlich des spec. Gewichts, explodiren die leichtesten. Keines, dessen spec. Gewicht über 0,91 geht, explodirt. 3) Hinsichtlich der Pflanzengeschlechter. Die Oele der Hesperideae (Ol. Citri, Bergamo, Neroli) und der Strobilaceae (Ol. Terebinth., Juniperi, Sabinae) explodiren alle stark. Von den Labiatae sind einige explodirend (Ol. Lavendulae, Roris mar., Thymi) und einige nicht (Ol. Menthae und Majoranae). Die Umbelliferae und Compositae geben keine explodirende Oele. Wurzeln und Rinden ebenfalls nicht. Brenzliche Oele und Petrolium explodiren nicht und wirken im Allgemeinen ganz schwach auf Jod. In Betreff des Verhaltens der einzelnen Oele mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Terpenthinöl. Oppermann *) hat eine sehr wichtige Untersuchung über die Zusammensetzung des Terpenthin-

*) Poggend. Annalen, XXII. 193.

öls und des daraus gebildeten künstlichen Camphers angestellt.

Nach den ziemlich übereinstimmenden Versuchen von de Saussure und Houtou-Labillardière hat man angenommen, das Terpenthinöl enthalte keinen Sauerstoff. Gleichwohl ist es bekannt, dafs sich Kalium in Terpenthinöl oxydirt, und dafs man diesen Umstand benutzt, um aus Natrium Kalium wegzunehmen.

Oppermann destillirte Terpenthinöl mehrere Male nach einander über Chlorcalcium, ohne dafs es seine oxydirende Wirkung auf Kalium verlor, woraus er schlofs, dafs es Sauerstoff enthalten müsse. Diefs veranlafste eine Analyse, die unter Liebig's Leitung und mit dessen verbesserten Apparat zur Analyse organischer Stoffe vorgenommen würde. Es ergab sich, dafs das Oel Sauerstoff enthält, und dafs es folgende Zusammensetzung hatte: Kohlenstoff 84,5923, Wasserstoff 11,7349 und Sauerstoff 3,6728, was in Atomen $C^{30}H^{51}O$ ausmacht.

Den sogenannten künstlichen Campher reinigte er auf die Weise, dafs er ihn mit Chlorcalcium und etwas Kreide vermengte und in eine Porzellanschale legte, über die eine Glasglocke gestellt wurde. Als der Boden der Schale bei +40° bis 50° erwärmt wurde, sublimirte sich der Campher in breiten, federartigen, glänzenden Blättern. — Es ist schwer, daraus den ganzen Salzsäuregehalt abzuscheiden, und gelang nur durch Hindurchleiten des dampfförmigen Camphers durch glühende Kalkerde. Auf diese Weise glückte es zuletzt, den Chlorgehalt zu bestimmen, der zu 17,71335 Proc. ausfiel. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten: Kohlenstoff 73,00318 u. Wasserstoff 9,45053, Ueberschufs 0,16706. Nimmt man die Menge des Chlors mit Sicherheit bestimmt

an, so müssen die Mengen der anderen Bestandtheile einer gewissen Anzahl Atomgewichte entsprechen, und enthält die Verbindung 1 Atom Chlor, so nähert sich die Quantität des Kohlenstoffs so nahe 12, und die des Wasserstoffs 19, dafs das berechnete Resultat zu 72,80723 Kohlenstoff und 9,47942 Wasserstoff auf dieselbe Menge Chlor ausfällt. Von diesem Wasserstoff hat das Chlor 1 Atom zu Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, wodurch also für die Verbindung mit dieser Säure ein Körper zurückbleibt, der aus 12C + 18H, oder auf einfachere Zahlen reducirt, aus C^2H^3 besteht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dafs das zusammengesetzte Atom dieses Körpers die erstere Anzahl einfacher Atome enthält, und dafs deshalb gerade eine so grofse Anzahl davon sich mit einem Atom Chlorwasserstoffsäure verbindet.

Es glückte Oppermann, diesen Körper von der Salzsäure zu scheiden, dadurch nämlich, dafs er künstlichen Campher mit kaustischer Kalkerde destillirte und das Destillat so oft cohabirte, so lange es noch die Eigenschaft behielt, Chlorkalium und Wasserstoffgas zu geben, als eine Portion davon mit Kalium in Berührung gesetzt wurde. — Dieser Körper ist unter +10° starr, und bildet federartige Krystalle; aber schon durch die Wärme der Hand schmilzt er zu einem farblosen, wasserklaren, etwas schwerflüssigen Liquidum, von schwachem, nicht campherartigem Geruch und mildem aromatischen Geschmack. Bei seiner Analyse wurden 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff erhalten. Diefs weicht um ½ Proc. von jedem Bestandtheil von dem vorher angeführten Resultat ab, nach welchem das Verhältnifs 89,09 Kohlenstoff und 10,91 Wasserstoff hätte werden müssen. Dieser Körper verbindet sich

begierig mit Salzsäuregas, und bildet damit wieder Campher. Es ist übrigens bemerkenswerth, daſs der eigentliche Campher, nach Liebig's Analyse (Jahresbericht 1832, p. 261), aus einer Verbindung von 1 Atom Sauerstoff mit einem Körper besteht, dessen Atom aus $C^{12}H^{18}$ zusammengesetzt, das heiſst derselbe, welcher im künstlichen Campher mit Chlorwasserstoff verbunden ist.

Bittermandelöl.

Henry und Plisson *) haben das Bittermandelöl analysirt und aus 74,400 Kohlenstoff, 6,834 Wasserstoff, 5,973 Stickstoff und 11,793 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden.

Bittermandelwasser.

Winkler **) hat sich bemüht durch Versuche zu zeigen, daſs das über bittere Mandeln destillirte Wasser, welches in solcher Quantität zugesetzt war, daſs sich kein Oel abscheiden konnte, kein Bittermandelöl aufgelöst enthält, sondern eine Verbindung von Cyanammonium mit den übrigen Bestandtheilen des Oels. Er schlieſst dieſs unter andern daraus, daſs Bittermandelwasser, mit Quecksilberchlorür (Calomel) geschüttelt, etwas Quecksilber abscheidet, wodurch das Salz grau wird und sich eine entsprechende Menge Quecksilberchlorid auflöst. — Nach dem Abdampfen erhält man eine saure Masse, welche das Chlorid mit Ammoniak und den Bestandtheilen des Oels enthält. Eine ähnliche Verbindung erhält man auch durch Behandeln sowohl von wäſsriger Blausäure, als von blausaurem Ammoniak mit Calomel. — Dieser Schluſs ist vielleicht nicht richtig. Wenn das Bittermandelöl Blausäure enthält, wie man alle Ursache hat anzunehmen, so wird davon das Quecksilbersalz in Quecksilber, Quecksil-

*) Journ. de Pharm. XVII. 451.
**) Buchner's Repert. XXXVII. 388.

bercyanid und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. seiner Blausäure beraubte Oel bleibt in der sigkeit zurück. Wird diese abgedampft, so man ein Gemenge, bestehend aus dem Oel, Q silbercyanid, Salzsäure und salzsaurem Am letzteres gebildet vermöge der Eigenschaft der säure, in concentrirterer Gestalt immer mehr Cyanid zu zersetzen, und dessen Cyan in A niak und vielleicht in noch andere Substanz verwandeln, ohne dafs man deshalb dieses Ge von Stoffen als eine einzige Verbindung ausm betrachten, und ohne dafs man daraus auf ein genen veränderten Zustand, in welchem sich da termandelöl in dem destillirten Bittermandelw befinde, schliefsen kann.

Caryophillin. Henry und Plisson*) haben das Stear aus Nelkenöl analysirt; nach ihnen besteht e Kohlenstoff 81,91, Wasserstoff 12,25 und S stoff 5,73.

Nerolistearopten. Dieselben haben das Stearopten aus Ne welches sie Aurade nennen, analysirt**); sie den Kohlenstoff 83,76, Wasserstoff 15,09 und S stoff 1,15.

Pomeranzenblüthwasser. Im vorhergehenden Jahresber., p. 256, erw ich der Versuche, die man gemacht hat, um Auflösen von Neroliöl in Wasser Pomeranzenb wasser hervorzubringen, so wie der Versch heiten, welche man zwischen dieser Auflösung dem destillirten Pomeranzenblüthwasser findet Soubeiran***) hat dieses Räthsel gelöst, in er gezeigt hat, dafs das destillirte Pomeranzenbl

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 449.
**) A. a. O. XVII. 450.
***) A. a. O. p. 619.

wasser, auf welchem das Oleum neroli schwimmt, ein ganz anderes flüchtiges Oel als dieses aufgelöst enthält. Dieses Oel läfst sich aus dem Pomeranzenblüthwasser mit Aether ausziehen, und bleibt bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers zurück. Dasselbe riecht ganz wie Pomeranzenblüthe, und nicht wie Neroliöl. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, und diese Lösung besitzt den Geruch und Geschmack des destillirten Pomeranzenblüthwassers, und wird von Säuren geröthet. Die Pomeranzenblüthen enthalten demnach zwei flüchtige Oele, von denen das eine, das Neroliöl, in Wasser wenig löslich und weniger wohlriechend, das andere dagegen sehr löslich ist und den characteristischen Geruch der Blüthen besitzt.

Stearopten aus dem Oel von Ocymum basilicum.

Bonastre *) hat ein flüchtiges Stearopten aus dem flüchtigen Oel von Basilicum beschrieben. Es krystallisirt in sehr spitzen, vierseitigen Pyramiden; es ist in kochendem Wasser löslich, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Auch in Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus; von Aether braucht es 6 Th. zur Auflösung. In Essigsäure ist es ebenfalls löslich; die Säure läfst sich davon abdunsten und es bleibt krystallisirt zurück. Von Schwefelsäure wird es geröthet. Von Salpetersäure wird es ohne Farbe aufgelöst. Aus der Beschreibung läfst sich nicht entnehmen, ob es wirklich ein festes flüchtiges Oel, oder ein mit der Länge der Zeit gebildeter, nicht flüchtiger, krystallisirender Stoff ist. Man sollte zwischen diesen besser unterscheiden, als es bisher zu geschehen pflegt.

Senföl.

Das aus schwarzem Senf abdestillirte Oel fan-

*) Journ. de Pharm. XVII. 647.

den Henry und Plisson *) zusammengesetzt:
Kohlenstoff 53,28, Wasserstoff 11,18, Stickstoff
Schwefel 11,18 und Sauerstoff 9,4. Beim Sü
werde ich auf dieses Oel zurückkommen.

Cajeputöl. Ueber den Kupfergehalt des Cajeputöls
verschiedene Versuche angestellt worden. — G
bourt **) hat gezeigt, dafs es im Handel se
kupferhaltig vorkommt, dafs man es aber auch
findet, ohne dafs es Kupfer enthält. Im ers
Falle ist es blaugrün, im letzteren mehr gra
Guibourt glaubt, dafs es in letzterem Falle
grün aufgelöst enthalte. Nach seiner Angabe
man dieses Oel leicht auf einen Kupfergehalt,
man es mit einer wäfsrigen Auflösung von C
eisenkalium schüttelt, welches sich des Kupferg
bemächtigt; indem sich die Flüssigkeiten sch
schlägt sich das Kupfer als rothes pulverförm
Cyaneisenkupfer nieder. Auch kann man das
mit etwas kaustischem Ammoniak schütteln, w
dieses blau wird. Vasmer ***) hat gezeigt,
auch Blutlaugenkohle das Kupfersalz aus dem
wegnimmt, und zieht diefs der Destillation vor,
er gefunden zu haben vorgibt, dafs zu Ende
Destillation das Kupfersalz mit dem Oel über
was sonderbar genug wäre. Ich hatte Geleg
eine Probe von solchem, von Mellerborg a
maika mitgebrachten Oel, welches nach seiner V
sicherung ganz ächtes war, zu untersuchen.
ses Oel war, als er es erhielt, schmutzig grasg
diese Farbe war, nach 2jähriger Aufbewahrung in
ner damit angefüllten und gut verschlossenen Fla

*) Journ. de Pharm. XVII. 673.
**) Journ. de Chim. med. VII. 586.
***) Brandes's Archiv, XXXVII. 248.

in eine blafsgelbe Farbe übergegangen, ohne Niederschlag. Von diesem Oel wurde ein wenig in Alkohol gelöst, mit einer Spur Salzsäure versetzt, und ein polirtes Eisen hineingestellt. Aber selbst nach mehreren Tagen zeigte sich darauf keine Spur eines Kupferanflugs. Dieses Oel war also kupferfrei.

Döbereiner *) dagegen hat in einem solchen ächten Oel von Batavia Kupfer gefunden, wiewohl es nicht mit Ammoniak entdeckt werden konnte. Dieses Oel absorbirte Salzsäuregas. Es wurde zuerst blau, dann violett und zuletzt schön amethystroth; in feuchter Luft wurde es wieder violblau. Alkohol schlägt daraus ein gelbes, schweres Oel nieder, während die ganze Flüssigkeit gelb wird. Schwefelsäure färbt das Cajeputöl zuerst rothgelb und dann carminroth, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Flüchtiges Oel aus Ledum palustre.

Grafsmann und Buchner **) haben das flüchtige Oel von Ledum palustre untersucht. Von 10 Pfund in der Blüthe befindlicher Pflanzen erhielten sie durch Destillation ungefähr 6 Drachmen eines halberstarrten Oels, welches als eine fettartige Masse auf dem Wasser schwamm. Es besteht aus ungefähr $\frac{1}{3}$ eines gelblichen, nach Ledum riechenden Elaeoptens, und $\frac{2}{3}$ eines farblosen, wenig riechenden Stearoptens. Der Geruch beider zusammen verursacht leicht Kopfweh. Am besten lassen sie sich trennen durch gelinde Abkühlung und Auspressung des Oels zwischen Löschpapier, welches das Elaeopten einsaugt und das Stearopten zurückläfst, aus welchem die letzten Spuren von ersterem mit

*) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 485.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 53.

etwas kaltem Alkohol ausgezogen werden. Aus dem Papier erhält man nachher das Elaeopten durch Destillation mit Wasser. Es ist farblos. Das Stearopten hat wenig Geruch, und wahrscheinlich riecht es nur zu Folge noch beigemischten Elaeoptens. In warmen Alkohol ist es leicht löslich, und es krystallisirt leicht in schönen Vegetationen weifser, glänzender Prismen. Wasser löst wenig davon auf. Jedoch setzen sich aus dem mit dem Oel destillirten Wasser nach einigen Tagen Krystalle von diesem Stearopten ab. In Aether ist es leicht löslich, in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln wenig.

Asar. Bei einer Analyse der Wurzel von Asarum europaeum hat Gräger *) die krystallisirte Substanz untersucht, die sich aus dem mit der Wurzel destillirten Wasser absetzt, und glaubt, dafs sie zwei verschiedene Stoffe enthalte. Den einen nennt er Asarit und den anderen Haselwurzcampher. Sie wurden auf die Weise von einander getrennt, dafs die Lösung der krystallisirten Substanz in Alkohol mit Wasser vermischt wurde, wobei sich theils ein Niederschlag aus kleinen, krystallinischen, in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen, theils ein zu Boden sinkender ölartiger Körper bildete, der schnell erstarrte und dann wie Manna tabulata aussah. Die Flüssigkeit mit den Krystallen wurde abgegossen; letztere setzten sich daraus allmählig ab. Sie sind der Asarit. Er bestand aus feinen, seidenglänzenden Flocken, die nach dem Trocknen ein Mehl bildeten und weder Geschmack noch Geruch besafsen. Sein spec. Gewicht war 0,95. Bei + 70° schmilzt er zu einem öligen, farblosen Liquidum, welches beim

*) Pharm. Centralblatt, II. 335.

beim Erhitzen weifse, zum Husten reizende Dämpfe gibt, sich entzünden läfst und mit klarer rufsender Flamme und Hinterlassung einer leichten, verbrennlichen Kohle verbrennt. Er kann grofsentheils unverändert sublimirt werden. Etwas wird dabei zersetzt, aber ohne Bildung von Ammoniak. Er ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er aufgelöst, aber bald davon zersetzt. Anfangs kann er daraus durch Wasser niedergeschlagen werden. Ist er zersetzt, so wird die Säure braun und läfst beim Verdünnen nichts fallen. Wird aber die klare, verdünnte Flüssigkeit erwärmt, so wird sie zuerst blau, und nach neuer Verdünnung violett, dann weinroth und zuletzt schlägt sich eine braune, moderartige Substanz nieder. Von Salpetersäure wird er leicht in Oxalsäure verwandelt. — Der sogenannte Campher hat so grofse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Vorhergehenden, dafs man wohl vermuthen mufs, dafs die Scheidungsmethode nicht zuverlässig ist. Als eine Hauptverschiedenheit wird bemerkt, dafs der letztere in kalter Salpetersäure ohne Entwickelung von Stickoxydgas auflöslich sei, was mit dem Asarit nicht der Fall ist; jedoch fand sich Oxalsäure in der Flüssigkeit gebildet. Ferner fällt Wasser aus seiner Auflösung in Schwefelsäure ein braunes Harz, und die verdünnte Auflösung wird beim Erhitzen schwarzbraun. Aus seiner Auflösung in Alkohol wird er durch Wasser in durchsichtigen Würfeln oder sechsseitigen Prismen abgeschieden, während der Asarit in kleinen, biegsamen Nadeln niederfällt. — Aufser diesen beiden Stoffen fand er ein flüchtiges Oel von scharfem, brennendem Geschmack und Valeriana-Geruch, leichter als Wasser, wenig löslich darin,

Flüchtiges Oel aus Asarum.

aber leichtlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Betulin. Owen Mason *) hat eine früher nicht angewandte Art zur Darstellung des Betulins angegeben. Dieser Körper ist ihm nicht bekannt gewesen, er glaubt ihn zuerst entdeckt zu haben, und schlägt dafür gerade denselben Namen vor, unter dem er schon längst in Europa bekannt ist. Er kochte sehr fein zerschnittene Birkenrinde zuerst mit Wasser aus, welches nur etwas gerbstoffhaltiges Extract auszog. Dann kochte er die Rinde sehr lange mit concentrirtem Alkohol aus. Beim Verdunsten hinterliefs diese Auflösung eine körnige Substanz, ähnlich dem Rohzucker, oder vielmehr dem körnigen Stärkezucker. Sie schmolz bei + 232°, und erfüllte dabei die Luft mit einem angenehm riechenden Dampf. Nach dem Erkalten sah sie wie Colophonium aus. Sie war entzündbar und verbrannte mit klarer Flamme. Sie war in Alkohol und Aether löslich, schwerer in flüchtigen Oelen. Von kaustischem Alkali wurde sie aufgelöst und von Säuren gefällt. Dieses Harz scheint eine erneuerte Untersuchung zu verdienen.

Zufälligerweise fand er, dafs dieses Harz, wenn es bis zum anfangenden Schmelzen in offener Luft erhitzt wurde, sich auf der Oberfläche mit feinen, der Benzoësäure ähnlichen Krystallnadeln bekleidete, welche Betulin waren. Bekanntlich besteht unsere gewöhnliche Bereitungsweise desselben darin, dafs man dicke Birkenrinde ohne Zusatz erhitzt, bis sie sich mit Betulin bekleidet, welches man zwischendurch abnimmt und aufsammelt.

*) Silliman's American Journ. of Science, XX. 282.

Henry und Plisson *) haben verschiedene harzartige Körper analysirt mit folgenden Resultaten:

Harze, Analyse mehrerer Arten.

	Amyrinae.	Arbol-a-bréa Subresina.	Alouchi Subresina.	Ceroxyline.
Kohlenstoff	81,040	79,728	82,640	83,200
Wasserstoff	10,474	10,651	11,006	11,050
Sauerstoff	8,486	9,621	6,354	5,750

Jalappenharz.

Buchner und Herberger **) haben das Jalappenharz in zwei Harzarten zerlegt, auf die Weise, dafs die Alkohol-Lösung des Harzes mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Alkohol gefällt, und darauf aus der übrig bleibenden Lösung, nachdem sie auf gewöhnliche Weise vom überschüssigen Blei befreit war, das zweite Harz durch Zumischen von Wasser niedergeschlagen wurde. Sie betrachten das vom Bleisalz nicht gefällte Harz als ein basisches, und das niedergeschlagene als ein saures. Das erstere, von dem man jedoch nichts weiter mit Sicherheit schliefsen kann, als dafs es entweder indifferent, oder die in Alkohol lösliche Verbindung desselben mit Bleioxyd ist, nennen sie Jalappin. Nach dem Eintrocknen und Schmelzen ist es farblos und durchsichtig wie Glas. In Alkohol ist es leichtlöslich, und mit Hülfe der Wärme auch löslich in concentrirter Essigsäure; weniger ist es löslich in Mineralsäuren, aber diese Lösungen sind farblos. Das mit Bleioxyd verbundene Harz wurde mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und mit Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten 0,13 vom Gewicht des

*) Journal de Pharm. XVII. 450.
**) A. a. O. p. 227.

Jalappenharzes, eines braunen Harzes von d
negativeren Eigenschaften als das vorhergehend
terliefs.

Harz von Euphorbium.

Aehnliche Versuche haben dieselben mi
Harz angestellt *), welches sie mit wasserfrei
kohol aus dem, von seinen in Wasser löslich
standtheilen befreiten Euphorbium ausgezog
ten. Dasselbe wird von Bleisalz in zwei Har
legt, von denen sie das eine für eine Basis, u
andere für eine schwache Säure halten, inde
der Meinung sind, dafs alle drastischen Harz
ähnliche Zusammensetzung haben. Diese Art
Wissenschaft zu behandeln, kann jedoch schw
Beifall verdienen.

Drachenblut.

Herberger **) hat auch das Drachenblut
lysirt. Das Resultat ist: rothes Harz 90,7,
Aether ausgezogene fettige Substanz 2,0, Be
säure 3,0, oxalsaurer Kalk 1,6, phosphorsaurer
3,7. — Dafs in diesen Kalksalzen die eine S
Oxalsäure, und die andere Phosphorsäure ge
sei, ist nicht genügend erwiesen, zumal da der p
phorsaure Kalk bei der Analyse mit dem H
Alkohol aufgelöst gefunden wurde.

Harz u. Wachs aus Wachholderbeeren.

Niccolet ***) hat aus den Wachholder
ein vorher nicht bekannt gewesenes krystalli
des Harz, ein terpenthinartiges Harz und Pfl
wachs ausgezogen. Er destillirte die zerquet
Wachholderbeeren mit Wasser, um sie von
gröfsten Theil des Oels zu befreien, prefste da
coct aus, und behandelte sowohl den Nieders
aus dem Decoct, als die ausgeprefste Masse mit

---

*) Journal de Pharm. XVII. 213.
**) Buchner's Repert. XXXVII. 17.
***) Journal de Pharm. XVII. 309.

chendem Alkohol. Aus der erkaltenden Alkohol-Lösung schlug sich das Wachs als ein weifses Pulver nieder; beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schofs das Harz in Krystallen an, und zuletzt blieb ein grünlicher Terpenthin, welcher Harz, Wachholderbeeröl *) und Blattgrün enthielt, von welchem das krystallisirte Harz durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit wurde.

Das Wachs war grünlich und liefs sich nicht durch Chlor bleichen. Es ist leicht schmelzbar und riecht dabei aromatisch. In Aether leicht löslich. In Alkohol und flüchtigen Oelen nur im Kochen. Aus dem Alkohol fällt es pulverförmig nieder, aus den Oelen hat es krystallinisches Ansehen unter dem Microscop. Nach einer Analyse von Henry d. j. besteht es aus Kohlenstoff 65,4, Wasserstoff 7,3 und Sauerstoff 27,3. Ist diese Analyse richtig, so scheint dieser Körper mit Unrecht Wachs genannt zu werden.

Das krystallisirte Harz ist zuerst grün, kann aber durch wiederholte Krystallisationen farblos erhalten werden. Es krystallisirt, dem Anschein nach, in rhomboidalen, mannigfaltig verwachsenen Blättern; es ist perlmutterglänzend, spröde, leicht schmelzbar, und in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen löslich; von Chlor wird es verändert. Henry d. j. hat dieses Harz analysirt und gibt an, dafs es sich in Gestalt eines weifsen, stechend aromatisch riechenden Rauches verflüchtigen lasse. Es besteht aus Kohlenstoff 75,04, Wasserstoff 5,1, Sauerstoff 19,86.

---

*) Aus den Wachholderbeeren kann das Oel nicht vollständig abdestillirt werden, weil alle die kleinen Behälter in den Beeren, die beim Zerquetschen derselben unverletzt blieben, ihr Oel zurückhalten.

Terpenthin mit Magnesia.

Fauré d. ä. *) hat angegeben, dafs T
thin, mit kohlensäurefreier Talkerde zusamm
ben, sich wie mit einem anderen Alkali
damit verbindet, und nach einigen Tagen f
Bei Wiederholung dieses Versuchs konnten
bourt u. a. nicht bestätigt finden. Es w
letzt ausgemittelt, dafs Fauré seinen Ver
Terpenthin von Pinus maritima angestellt hatt
bourt dagegen mit Terpenthin von Pin
Fauré's Angabe wurde in der That für di
Terpenthinart bestätigt gefunden. Es hat
den Anschein, als seien die Harze darin el
gativer, als in dem von Pinus picea.

Copaivabalsam.

Im Jahresb. 1831, p. 213, wurde angefü
Schweitzer eine Art krystallisirter Verb
des Harzes vom Copaivabalsam mit Alkal
deckt habe. Derselbe hat nun diese Anga
berichtigt **), dafs das krystallisirte Harz k
sis in Verbindung enthält, und dafs der w
liche Ammoniakgehalt durch Aussetzen des
an die Luft vollständig verfliegt. Das kryst
Harz röthet sonst Lackmuspapier und enth
misch gebundenes Wasser, welches beim Sc
nicht entweicht, wenn nicht ein anderer o
Körper, z. B. Bleioxyd, zugesetzt wird. Ve
man 2 Th. einer Lauge von kaustischem Ka
Natron mit 9 Th. Copaivabalsam, so vereini
sich, und aus dieser Verbindung setzt sich b
niedriger Temperatur (für Natron bei — 1
20°) dasselbe krystallisirte Harz ab; bei h
löst es sich wieder auf. Die Angaben, dafs
krystallisirte Harz auf der einen Seite Lackm

*) Journ. de Pharm. XVII. 101. 106.
**) Poggend. Ann. XXI. 172.

und auf der anderen durch Abkühlung aus alkalischen Auflösung krystallisiren soll, wol nicht recht übereinstimmen.

Flüchtiges Oel desselben.

Im Jahresb. 1831, p. 212., führte ich auch an, dass sowohl Durand als Gerber gefunden haben, dass das flüchtige Oel des Copaivabalsams Kalium oxydire. Dieses Verhalten scheint jedoch nicht immer beobachtet zu sein. Gall *) hat gefunden, dass sich nach 3 Monaten die Hälfte vom Kalium oxydirt und eine dicke, seifenartige Masse um dasselbe gebildet hatte. Dieses Oel scheint also, wie wir oben auch beim Terpenthinöl gesehen haben, eine geringe Menge Sauerstoff zu enthalten.

Baume de Copalme.

Bonastre **) hat den, unter dem Namen Baume de Copalme, neuerlich in den Handel gekommenen frischen Styrax liquida untersucht, der wahrscheinlich von Liquidambar styraciflua kommt. Dieser Balsam hat eine eigene gelbe Farbe, eine ölige Consistenz, ist klar, wird aber gegen den Gefrierpunkt unklar, und ist bei 0° dick und undurchsichtig; er riecht stark nach Styrax liquida, schmeckt scharf, stechend und aromatisch. Sein spec. Gewicht ist von dem des Wassers wenig abweichend; läfst man ihn darauf sich ausbreiten, so schwimmt er darauf; läfst man ihn in Tropfen hineinfallen, so sinken diese unter. Alkohol von 0,855 löst nur $\frac{2}{3}$ davon auf und hinterläfst eine weifse krystallinische Masse. Aether löst ihn in allen Verhältnissen, die Lösung ist aber nicht völlig durchsichtig.

Bei der Destillation mit Wasser gibt dieser Balsam ein flüchtiges Oel, welches 0,07 davon ausmacht, aber eine lange fortgesetzte Destillation

*) Silliman's Amer. Journ. of Science, XXI. 63.

**) Journ. de Pharm. XVII. 338.

erfordert. Für 7 Gr. Oel mufsten 5 Litres Wasser überdestillirt werden. Dieses Oel ist farblos und durchsichtig, besitzt den eigenen Geruch von Styrax liquida, und schmeckt scharf, brennend und unangenehm. Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol von 0,835 braucht es 3 Theile. In Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, aber unklar. Es erstarrt bei 0°; beim langsamen Erwärmen bis zu +3° bis 4° bleibt ein Theil krystallisirt übrig, der ein eigenes Stearopten ausmacht. Bonastre trennte beide Theile folgendermaafsen: Das Oel wurde in einer Retorte mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali vermischt und destillirt, wobei das Elaeopten mit dem Wasser überging, das Stearopten aber, mit Kali verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst blieb, woraus es nach beendigter Destillation durch Salzsäure gefällt wurde, und so ein schneeweifses, geschmack- und geruchloses Pulver darstellte. Seine Menge ist gering. Das überdestillirte Elaeopten hatte seinen Geruch und Geschmack behalten, und bestand, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 89,25, Wasserstoff 10,46, Sauerstoff 0,29.

Das destillirte Wasser, womit das Oel übergegangen ist, enthält, aufser ein wenig Elaeopten, noch eine Portion Stearopten aufgelöst, welches 0,111 vom Gewicht des Balsams betrug. Durch Schütteln mit Aether konnte es aus der Flüssigkeit ausgezogen werden, und blieb nach dessen Verdunstung als eine talgartige, grauliche Materie zurück. Es wurde nicht untersucht, ob dieselbe von gleicher Natur war mit dem von Alkali aus dem Oel aufgelösten Stearopten.

Das Wasser, welches mit dem Harz des Balsams in dem Destillationsgefäfs zurückbleibt, enthält zwei Substanzen aufgelöst, von denen die eine beim

Abdampfen krystallisirte, und die andere nach Abscheidung der Krystalle zurückblieb und durch Eintrocknen der Flüssigkeit erhalten wurde. Diese war eine gelbe, extractartige Materie und betrug 0,02 vom Gewicht des Balsams. Die krystallisirte Substanz wurde durch wiederholte Krystallisationen farblos, besonders bei gleichzeitiger Behandlung der Lösung mit ein wenig thierischer Kohle. Sie ist in kaltem Wasser schwerlöslich, leichter löslich in kochendem, und krystallisirt beim Erkalten in 4seitigen Prismen. Im reinen Zustande ist sie farblos, reagirt nicht sauer, und riecht und schmeckt schwach nach Anthoxantum odoratum. In Alkohol leichtlöslich, mehr in kochendem als in kaltem, und daraus krystallisirend. Ob diese Substanz schmelzbar oder flüchtig, ob sie vielleicht nur noch nicht verflüchtigtes Stearopten sei, ist nicht angegeben. Ihre Menge betrug 0,053 vom Gewicht des Balsams.

Das im Destillirgefäfse abgeschiedene Harz war noch weich, und wurde durch erneuerte Destillation mit Wasser nicht hart. Durch Alkohol von 0,855 wurde es in zwei Theile geschieden, von denen der eine unlösliches krystallinisches Styracin war (Jahresbericht 1829, p. 261.), der andere dagegen löslich. Der lösliche Theil gab beim Verdunsten des Alkohols ein weiches, an den Fingern klebendes Harz, welches Bonastre Oleo-Resine nennt, vermuthlich, weil er es für ein Gemenge von Harzen und Fett hält. Zu wiederholten Malen mit Kalkmilch digerirt, wurde daraus 0,01 vom Gewicht des Balsams Benzoësäure erhalten. Das weiche Harz betrug 0,49. Das Styracin 0,24. Das Styracin ist in Wasser völlig unlöslich. Kalter Alkohol löst sehr wenig davon auf, kochender viel. Beim Erkalten krystallisirt es in 4seitigen Prismen, die nach Vanille riechen, aber

geschmacklos sind. Sie haben Wachsconsistenz und schmelzen unter + 100°. Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben, und bestehen, nach einer Analyse von Henry d. j., aus Kohlenstoff 76,273, Wasserstoff 5,563 und Sauerstoff 18,224.

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung ist, dafs dieser frische Balsam so wenig Benzoësäure enthält, während er in seinem gewöhnlichen, veralteten Zustand so reich daran ist. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs die Benzoësäure sich darin allmälig auf Kosten der Luft bilde. Bonastre liefs das destillirte, gemischte Oel einen Monat lang über Quecksilber in Sauerstoffgas, ohne dafs aber Gas absorbirt und ohne dafs Benzoësäure gebildet wurde.

Gerbstoff.

Nach Döbereiner's*) Angabe erhält man einen von Runge im Catechu aufgefundenen krystallisirenden Gerbstoff auf folgende Weise: Man pulvert gut getrocknetes Catechu so fein wie möglich, schüttelt es einige Minuten lang mit reinem Aether, giefst die Löeung ab, und läfst sie auf einem Uhrglase verdunsten, wobei nach wenigen Augenblicken der Gerbstoff, wie Traubenzucker, körnig krystallisirt ist. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich, reagirt weder sauer noch basisch, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt aber nicht die Leimsolution, wenn nicht eine Säure zugesetzt wird. Wird dieser Gerbstoff mit etwas Essigsäure versetzt, so krystallisirt er nicht mehr, sondern wird nach dem Verdunsten extractartig. Diese Verhältnisse lassen vermuthen, dafs diese krystallinische Substanz nicht reiner Gerbstoff, sondern eine Verbindung desselben mit einer Basis sei.

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 378.

Döbereiner hat ferner gefunden, daſs, wenn man zu einem concentrirten Galläpfeldecoct etwas Essigsäure zusetzt und dann mit Aether schüttelt, dieser Galläpfelsäure auszieht, die nach Verdunstung des Aethers in wenigen Augenblicken in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden kann. Wird das Schütteln etwas lange fortgesetzt, und die Flüssigkeit dann in Ruhe gelassen, so bilden sich drei Schichten. Die oberste ist farblos, und ist eine Lösung von Galläpfelsäure in Aether. Die folgende ist syrupdick, und ist eine chemische Verbindung von Gerbstoff und Aether, welche nach der Verdunstung eine durchsichtige, gelbe, spröde Masse hinterläſst, die man mehrere Male in Wasser auflösen und abdampfen kann, ohne daſs sie aufhört beim Abdampfen Aetherdämpfe (Weinöl?) zu geben.

Bittere Extracte, ihr Verhalten zu Kohle.

Hopff(*) hat das Verhalten mehrerer bitterer Pflanzenstoffe zu ausgeglühter Kohle untersucht, wodurch sich ergab, daſs die meisten von Kohle ausgefällt werden. Geschieht es nicht in der Kälte, so geschieht es doch bestimmt im Kochen, und mit Holzkohle so gut, wie mit Blutlaugenkohle. Die Versuche wurden in der Art angestellt, daſs 10 Gran Extract, 2 Unzen Wasser und 1 Drachme Kohle genommen wurden. Wermuth-, Aloë-, Gentiana- und Quassia-Extract vereinigten sich mit Kohle, dagegen aber wurde aus folgenden bitteren Extracten die bittere Materie gefällt: aus Extr. arnicae, cort. aurantiorum, calami, cardui benedicti, chamomillae, cichorii, fumariae, marrubii, millefolii, rhei, saponariae, simarubae, tanaceti, trifol. aquatici. Von bitteren Stoffen, die nicht direct zu den extractiven gehören, werden nicht oder höchst schwierig gefällt, der aus

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 28.

Angustura spuria, Nux vomica und Coloquinten, wohl aber der im isländischen Moos.

Bitterer Stoff in Trifolium aquaticum.

Brandes *) gibt folgende Methode an, aus Menyanthes trifoliata den bitteren Stoff rein darzustellen: Man zieht das Wasserextract mit Alkohol aus, und destillirt diesen ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt der bittere Stoff fast farblos zurück, in Gestalt einer klaren, zähen Masse, die nach stärkerem Eintrocknen weifs und pulverig wird.

Bitterer Stoff aus Teucrium scordium.

Den bitteren Stoff aus Teucrium scordium bereitet Winkler **) auf folgende Art: Die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit $\frac{1}{8}$ Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, das abgesetzte Blattgrün abfiltrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit zur Fällung des Bleioxyds mit etwas Schwefelsäure versetzt, die überschüssige Säure durch kohlensauren Kalk weggenommen (warum nicht das Bleioxyd sogleich mit kohlensaurem Kalk gefällt?), darauf die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit alkoholfreiem, warmen Aether behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und ihn nach dem Verdunsten zurückläfst. Er wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Er bildet nun eine honiggelbe, fast durchsichtige Masse, die sich nach

---

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 271.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 352.

völligem Trocknen zu einem weifsen Pulver zerreiben läfst. Er ist nicht krystallisirbar, hat einen angenehm aromatischen, stark bitteren Geschmack, schmilzt in der Wärme zu einem blafsgelben, öligen Liquidum, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, kochendes Wasser bekommt davon einen stark bitteren Geschmack; kalter Alkohol von 82 Procent löst ihn leicht auf; kalter Aether weniger leicht als Alkohol. Von sehr verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Scheidewasser löst ihn leicht auf, und concentrirte Schwefelsäure färbt ihn rothbraun. Von kaustischem Alkali wird er mit gelber Farbe aufgelöst, die bald in Braun übergeht.

Aloëbitter.

Winckler*) hat folgende Methode zur Darstellung eines harzfreien Aloëbitters angegeben: Man vermischt 1 Theil Aloë mit 10 Theilen krystallisirten schwefelsauren Natron und 16 Th. Wasser, und kocht, bis die Aloë aufgelöst ist. Beim Erkalten schlägt sich das Harz nieder und es krystallisirt Glaubersalz; das Aloëbitter aber bleibt in der Salzlösung. Das beim Erkalten abgesetzte wird nochmals mit 3 Th. Wasser gekocht, und die wiederum erkaltete Flüssigkeit zu der vorigen gegossen. Die Salzlösung wird in einer Porzellanschaale im Wasserbade abgedampft; während der Concentration setzt sich das meiste Aloëbitter auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann abgenommen werden. Es wird alsdann in 82procent. Alkohol aufgelöst, und mit solchem auch das Glaubersalz behandelt; der Alkohol wird abdestillirt, und der bittere Stoff bleibt als ein klares, gelbliches Extract zurück, ungefähr 0,34 vom Gewicht der angewandten Aloë betragend.

*) Trommdorff's N. Journ. d. Pharm. XXII. 1. 67.

Es enthält nur noch so wenig Harz, daſs seine wässrige Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd kaum getrübt wird.

Farbstoff des Krapps.

Gaultier de Claubry und Persoz*) haben über den Krapp Untersuchungen angestellt, und darin zwei Farbestoffe gefunden, die von den, von ihren Vorgängern beschriebenen verschieden sind, und wovon keiner Alizarin ist (vgl. Jahresb. 1828, p. 265., 1829, p. 273., und 1830, p. 238.). Die Darstellung ist folgende: Man zerrührt feinen Krapp mit Wasser zu einem dünnen Brei und setzt, auf 100 Th. Krapp, 9 Th. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Diese Masse wird entweder vermittelst eingeleiteter Wasserdämpfe oder unmittelbar gekocht, bis alles darin enthaltene Gummi in Stärkezucker verwandelt ist, worauf der Krapp auf das Filtrum genommen und so lange ausgewaschen wird, bis das Waschwasser farblos abläuft. Der so behandelte Krapp wird nun mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, welches einen rothbraunen Farbestoff auszieht. Nachdem dieser ausgezogen und ausgewaschen ist, übergieſst man den übrigen Krapp mit einer Lösung von Alaun in Wasser, und zieht ihn damit so lange aus, als sich noch neue Antheile der Lösung färben. Hierdurch wird ein sehr schöner, rosenrother Farbstoff ausgezogen. Aus den beiden erhaltenen Auflösungen werden die Farbstoffe durch Schwefelsäure gefällt, abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie bilden beide zusammmenhängende Massen mit glänzendem Bruch.

Der *rothbraune* Farbstoff ist in kochendheiſsem Wasser etwas weniger löslich, schlägt sich aber beim Erkalten nicht nieder. In Alkohol ist er löslich,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 69.

und zwar besser in warmem als in kaltem. Bei gelinder Wärme abgedampft, hinterläſst diese Auflösung eine braune Masse, die grünes und kupferfarbenes Licht reflectirt. In Aether ist sie noch auflöslicher als in Alkohol, und mehr in warmem als in kaltem. Freiwillig verdunsten gelassen, setzt die Aetherlösung den Farbstoff in krystallinischen Nadeln ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung auf. Von kaustischem Alkali wird er leicht und mit rother Farbe aufgelöst; von kohlensaurem Alkali mit orangerother Farbe. Von Säuren wird er daraus gefällt. In einer Alaunlösung ist er unlöslich. Bei der Destillation wird er zersetzt. Es sublimirt ein wenig Alizarin, im Uebrigen aber erhält man die gewöhnlichen Destillationsproducte der Pflanzenstoffe. Auf Zeugen bildet er eine ziegelrothe, nicht schöne, aber sehr dauerhafte Farbe, die nicht durch Chlor zerstört wird. Er ist in einer Lösung von Zinnchlorür auflöslich, und diese Auflösung färbt die Zeuge mit einer sehr beständigen, rothbraunen Farbe. Von einem Gemenge von Zinnoxydul und kaustischem Kali wird er ebenfalls mit safranrother Farbe aufgelöst. Ferner wird er noch von Schwefelwasserstoff-Ammonium und von aufgelöstem arseniksauren und arsenigsauren Kali aufgelöst.

Der *rosenrothe* Farbstoff ist eine harzähnliche Masse mit harzartigem Bruch, und bildet ein ganz prächtiges rosenrothes Pulver, von welchem sich vielleicht in der Malerei Gebrauch machen lieſse. Bei der trockenen Destillation wird er mit Bildung derselben Producte, wie der vorhergehende, zersetzt. In Wasser ist er unlöslich. Von Alkohol wird er mit einer schönen kirschrothen Farbe aufgelöst.

Durch einen geringen Zusatz von Alkali wird die Farbe allmälig violett, und der Farbstoff fällt zuletzt nieder. Aether löst denselben mit noch tieferer rother Farbe auf. Sowohl die Alkohol- als die Aetherlösung setzt beim freiwilligen Verdunsten den Farbstoff in 4 bis 5 Linien langen Krystallen ab. Von verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Kaustische Alkalien lösen ihn mit violetter Farbe auf, nach einiger Zeit aber scheidet er sich wieder aus. Von kohlensauren Alkalien wird er im Kochen aufgelöst, beim Erkalten schlägt er sich wieder nieder. Auch in den Lösungsmitteln für den rothbraunen Farbstoff ist er auflöslich, das Zinnchlorür ausgenommen; ferner ist er löslich in einer Alaunauflösung, worin der rothbraune unlöslich ist. Durch Schwefelsäure wird er daraus niedergeschlagen. Die Alaunlösung färbt die Zeuge schön rosenroth, aber weniger ächt als der braune. Auf dem kürzesten Wege lassen sich diese Substanzen erhalten, wenn man den Krapp mit einer Lauge von kaustischem Kali behandelt, zu welcher man ein wenig Zinnoxydul gesetzt hat; dadurch werden beide Farbstoffe erhalten und können durch Schwefelsäure zusammen niedergeschlagen werden. Aus dem Niederschlag scheidet man den rosenrothen Farbstoff mit einer Alaunlösung ab, welche den rothbraunen zurückläfst. In dieser Lösung der Krappfarbstoffe, in kaustischem Kali mit Zinnoxydul, nimmt in Alaun gebeiztes Zeug eine sehr tief rothbraune Farbe an.

Vulpalin. Bebert *) hat den gelben Farbstoff in Evernia Vulpina untersucht. Derselbe wird aus dem Moos mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Ver-

*) Journ. de Pharm. XVII. 696.

Verdunsten der Auflösung in Krystallen erhalten. Er nennt ihn Vulpulin. So viel sich aus der Beschreibung entnehmen läfst, stimmt diese Substanz mit dem von Schrader entdeckten und beschriebenen gelben Farbstoff in Parmelia Parietina überein *), und dürfte daher nicht mit einem Namen bezeichnet werden, der von einer seltenen Flechtenart, wie jene, hergeleitet ist.

Cinin.

Alms **) hat seine Versuche über das Cinin fortgesetzt (Jahresb. 1832, p. 290.). Bei freiwilliger Verdunstung der Aetherlösung krystallisirt es in durchsichtigen, strohgelben, doppelt vierseitigen Pyramiden mit rhomboidaler Basis. Sein spec. Gewicht ist 1,257. Wiewohl es in kaltem Wasser unlöslich ist, so löst es sich doch in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Von Chlor wird es gebleicht. Bei längerer Einwirkung wird es aufgelöst, aber nach Verdunstung der Auflösung krystallisirt es. Von Schwefelsäure wird es zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure löst es sich auf, und man erhält nach dem Abdampfen Krystalle, die in Wasser löslicher sind, als es das Cinin vorher war. Aus diesen Lösungen wird es nicht durch Alkali gefällt. Die concentrirten Säuren zersetzen es. Essigsäure löst es leicht auf. Alms analysirte dasselbe, und fand es zusammengesetzt aus 51,34 Kohlenstoff, 9,76 Wasserstoff und 38,90 Sauerstoff. Alms hat es Santonin genannt.

Salicin

Das Salicin, dessen Entdeckung ich im vorigen Jahresb., p. 222., erwähnte, ist der Gegenstand noch mehrerer Untersuchungen gewesen. Braconnot

*) Lehrb. d. Chemie, Bd. III. Abth. 2. p. 674.

**) Brandes's Archiv, XXXIX. 190.

fand es nicht in allen Salixarten, und nach den anfänglich erhaltenen Angaben würde es in den in Schweden wachsenden Arten nicht vorhanden sein. Dahlström hat mehrere unserer schwedischen Salixarten untersucht, und hat es daraus in Menge erhalten; er fand es sogar in der gewöhnlichen Weide (S. fragilis). Die Rinde der dünnsten Zweige und des Stammes gibt am wenigsten und schwierigsten. Die Mitteläste geben am meisten und leichtesten. Man bereitet ein Wasserextract; dieses wird in Wasser aufgelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Erwärmung und Zumischung einer Lösung von reinem basischen essigsauren Blei befördert, mit welchem letzteren jedoch die Flüssigkeit nicht ausgefällt werden darf. Sie wird filtrirt und wieder zum Extract abgedampft, in Wasser gelöst, und die Abscheidung des Absatzes durch Bleisalz befördert. Diefs wird noch einige Male wiederholt, bis sich das Extract fast ohne Absatz auflöst. Alsdann wird die Flüssigkeit mit dem basischen Bleisalz fast ausgefällt, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und an einem kühlen Ort ruhig stehen gelassen, wobei das Salicin krystallisirt. Die Mutterlauge wird mit Wasser vermischt und genau mit basischem Bleisalz ausgefällt, worauf sie nach dem Abdampfen noch mehr Salicin gibt. Wird das Extract auf einmal ausgefällt, und kommt das Bleisalz im Ueberschufs hinzu, so gewinnt man weit weniger Salicin. Geschieht die Operation im Winter, und wird das meiste Wasser durch Gefrieren als Eis abgeschieden, so erhält man das Salicin leichter weifs und vom Weidengeruch frei, der ihm sonst sehr hartnäckig anhängt. Das Salicin aus Espenrinde hat diesen Geruch nicht.

Eine andere Bereitungsart des Salicins, die Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, ist folgende von

Nees v. Esenbeck d. j. *). Man behandelt ein concentrirtes Decoct von Weidenrinde mit Kalkmilch, welche sich mit dem Gerbstoff der Rinde zu einem basischen unlöslichen Körper verbindet. Das Gemische wird geseiht, zur Syrupsconsistenz abgedampft, und alsdann mit Alkohol vermischt, welcher das Gummi niederschlägt; der Alkohol wird entweder in einem offenen oder in einem Destillationsgefäfse abgedampft. Der Rückstand ist gelb und gibt nach gehöriger Concentration krystallisirtes Salicin, welches man durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, mit ganz wenigem kalten Wasser auswäscht, und, wenn man will, nochmals in Wasser auflöst und umkrystallisirt. Noch einfacher bereitet man, nach demselben, das Salicin auf die Weise, dafs man in eine Extractionspresse zuerst grobes Kohlenpulver, darüber ein feuchtes Gemenge von gepulverter Weidenrinde mit Kalkhydrat, und darüber Alkohol von 90 Proc. bringt. Alsdann prefst man die Flüssigkeit hindurch, giefst etwas Wasser auf den Rückstand, um die rückständige Alkoholsolution auszupressen, und destillirt die abgelaufene blafsgelbe Flüssigkeit. Man erhält daraus blafsgelbe Krystalle von Salicin, die durch etwas kaltes Wasser schneeweifs werden.

Aufserdem sind noch mehrere Arbeiten über das Salicin herausgegeben worden. Peschier **) hat zu zeigen gesucht, dafs das Salicin eine Salzbasis ist. Buchner und Herberger ***) haben beweisen wollen, dafs es aus zwei Körpern zusammengesetzt sei, von denen der eine eine Art schwa-

---

*) Brandes's Archiv, XXXV. 129 u. 223.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 208.
***) Buchner's Repert. XXXVII. 58.

cher Basis (ein Subalkaloid), und der andere eine Art Säure (eine Untersäure) sei. Liebig *) hat nachgewiesen, dafs diese Angaben ganz ungegründet sind. Auch Duflos **) hat Versuche angegeben, die zeigen, dafs das Salicin keine basischen Eigenschaften hat.

Jules Gay-Lussac ***) hat seine, gemeinschaftlich mit Pelouze angestellte Analyse vom Salicin (Jahresb. 1832, p. 285.) wiederholt. Er bekam nun folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,49	4	56,94
Wasserstoff	6,38	5	5,81
Sauerstoff	38,13	2	37,25.

Die Abweichung der Rechnung von dem gefundenen Resultat erfordert jedoch eine Wiederholung dieser Analyse.

Piperin. Duflos †) hat das Verhalten des Piperins zu Säuren näher untersucht, und hat gezeigt, dafs es durch Behandlung mit denselben keine basischen Eigenschaften bekommt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es grofsentheils zerstört; aber von Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes Wasser vermischt ist, wird es, ohne Veränderung seiner Zusammensetzung, aufgelöst.

Henry und Plisson ††) haben das Piperin analysirt, und es aus Kohlenstoff 76,10, Wasserstoff 10,27 u. Sauerstoff 13,63 zusammengesetzt gefunden.

---

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXXIV. 41.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 214.

***) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 111.

†) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. I. 221.

††) Journ. de Pharm. XVII. 449.

Caffein.

Pfaff *) hat eine Untersuchung über das Caffein angestellt. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 6 Pfund grob gepulverte Kaffebohnen werden 24 Stunden lang mit 18 Pfund Wasser digerirt, und diefs 5 Mal wiederholt, indem man die beiden letzten Male jedesmal 9 Pfund Wasser nimmt. Die erhaltene Infusion wird zuerst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt, wobei die oben erwähnte Kaffesäure und der Kaffegerbstoff in Verbindung mit Bleioxyd abgeschieden werden. Durch Schwefelwasserstoffgas wird die filtrirte Lösung vom Blei befreit, dann bis zu 8 Pfund Rückstand abgedampft, kochend mit etwas kohlensaurem Kali gefällt, welches Talkerde und Kalkerde abscheidet, durch Blutlaugenkohle filtrirt, noch weiter eingedampft und erkalten gelassen, wo das Caffein krystallisirt. Die Mutterlauge gibt nach fernerer Verdunstung noch mehr Krystalle. Caffein ist etwas gefärbt, wird aber farblos, wenn es in Alkohol von 70 Proc. aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen wird, wodurch man es in silberweifsen, biegsamen Nadeln erhält. — Diese Darstellungsmethode unterscheidet sich von der von Garot angegebenen darin, dafs aus der Lösung Kalkerde und Talkerde gefällt werden, wodurch der Verunreinigung des Caffeins mit essigsaurer Kalkerde vorgebeugt wird. In Betreff der Eigenschaften des Caffeins möge noch Folgendes aus Pfaff's Abhandlung angeführt werden: Sein Geschmack ist rein bitter, weder süfslich, zusammenziehend, noch widrig. Bei + 19° ist sein spec. Gewicht 1,23. Es ist in 50 Th. Wassers von mittlerer Temperatur löslich; aber in wasserfreiem Alkohol, Aether

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 487.

und flüchtigen Oelen ist es ganz unlöslich. [illegible] bestes Lösungsmittel ist ein Alkohol zwisch[illegible] und 80 Proc. Von Salpetersäure wird es nich[illegible] setzt, selbst nicht im Kochen. Die Säure ka[illegible] chend abgedampft werden, und beim Erkalten sc[illegible] das Caffein unverändert an, ohne dafs sich [illegible] Spur weder einer Pflanzensäure, noch von [illegible] ter's Bitter zeiget. In Essigsäure löst sich da[illegible] féin leicht auf. Kaustische Lauge löst es i[illegible] fserer Menge, als ein gleiches Volumen Wasser[illegible] Pfaff hat auch eine Analyse davon gemacht, [illegible] durch, nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen, [illegible] Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 20,8 Stickstoff, [illegible] Sauerstoff erhalten wurden. Dieses Resultat [illegible] weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff und [illegible] serstoff gegeben, als Pelletier's und Du[illegible] Analyse (Jahresb. 1825, p. 174.).

Kaffe-Aroma.

Ueber den eigenen, aromatisch riechenden [illegible] welcher den gebrannten Kaffe charakterisirt, [illegible] von dem ich vorher bei der Kaffesäure an[illegible] dafs ihn Pfaff für ein Zerstörungsproduct vo[illegible] Röstung der Kaffesäure halte, hat Zenneck [illegible] suche angestellt *). Er sammelte diesen St[illegible] Verbindung mit Wasser auf, indem er feines [illegible] ver von gebranntem Kaffe mit einer concent[illegible] Lösung von Weinsäure oder Phosphorsäure [illegible] mischte und aus einer Retorte destillirte. Dad[illegible] wurde ein Wasser erhalten, welches, aufser [illegible] Aroma, brenzlichen Essig enthielt, welcher mit [illegible] oxyd oder Kupferoxyd weggenommen werden mu[illegible] worauf die Flüssigkeit nochmals destillirt w[illegible] Das Destillat verhält sich zu Pflanzenfarben [illegible] indifferent, und hat in hohem Grade das Ka[illegible]

*) Buchner's Repertorium, XXXVII. 347.

Aroma. Von Alkali wird dasselbe so gebunden, dafs der Geruch verschwindet, aber Säuren entwickeln ihn wieder. Gleichwohl wird das Aroma nach mehrstündiger Vereinigung mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde zersetzt, und alsdann durch Säuren kein Kaffegeruch mehr daraus entwickelt.

Sinapin.

Die im vorhergehenden Jahresb., p. 221, angeführten Versuche von Pelouze, über die sogenannte Senfsäure, haben eine neue Reihe von Versuchen veranlafst, angestellt von den Entdeckern der Senfsäure, von Henry d. j. und Garot*). Sie zeigen darin, dafs es keine Senfsäure gibt, dafs von den beschriebenen Salzen dieser Säure kein einziges existirt, dafs Alles ein Irrthum war, entsprungen aus dem Vorurtheil, dafs die Substanz, die sie Schwefelsenfsäure genannt hatten, saure Eigenschaften haben soll. Diese Substanz soll nicht mehr in dem Senföl, sondern in dem Senfsaamen selbst gesucht werden, welcher, nach ihren neueren Versuchen, keine Schwefelcyan-Verbindung enthält, wie es Pelouze wahrscheinlich zu machen suchte. Diesen neuen Körper haben sie *Sulfosinapisin* genannt, was wir ohne Anstand in *Sinapin* umändern können.

Das Sinapin wird sowohl aus schwarzem, als aus weifsem Senf, so wie aus Turritis glabra erhalten. Man kocht grob zerstofsenen Senf mit seinem 5 bis 6fachen Gewicht Wassers, filtrirt und prefst aus, und dampft im Wasserbade zur Honigconsistenz ab. Dieser Rückstand wird mit dem 6- bis 8fachen Volumen wasserfreien Alkohols vermischt, wobei Gummi, Farbstoff etc. ungelöst bleiben. Die

*) Journ. de Pharm. XVII. 1. 271. 276.

Alkohollösung wird im Wasserbade abdestillirt und der syrupdicke Rückstand stehen gelassen, wobei das Sinapin allmälig in Krystallen anschiefst. Man läfst die Mutterlauge abfliefsen, prefst die Krystalle aus, und löst sie dann in Alkohol, aus welchem sie beim freiwilligen Verdunsten reiner anschiefsen. Um sie vollkommen farblos zu erhalten, kann diefs mehrere Male wiederholt werden. Aus der abgegossenen Mutterlauge kann nach neuem Abdampfen noch mehr Sinapin erhalten werden; dieses ist aber röthlich gefärbt von einem Fett, welches sich mit Aether ausziehen läfst.

Das Sinapin hat folgende Eigenschaften: Es ist weifs, leicht, voluminös, schmeckt anfänglich bitter, dann senfartig, ist sowohl in Wasser, als in Alkohol löslich, und krystallisirt aus beiden kochendheifs gesättigten Auflösungen. Die Krystalle sind feine Nadeln, zu warzenförmigen oder blumenkohlähnlichen Vegetationen zusammengewachsen; sie krystallisiren aus sauren Lösungsmitteln mit Beibehaltung ihrer Eigenschaften. Das Sinapin besitzt weder basische noch saure Eigenschaften; bei der trockenen Destillation gibt es Ammoniak, verbunden theils mit Kohlensäure, theils mit Schwefelwasserstoff. Wird seine Auflösung in Wasser mit etwas Chlor versetzt, so färbt sie sich braun, es bildet sich Schwefelsäure, und die Flüssigkeit bekommt den Geruch nach Blausäure. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure destillirt, erhält man ein saures Liquidum, dessen Reactionen denen der Schwefelcyanwasserstoffsäure ähnlich sind. Von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, die Flüssigkeit wird roth und enthält Schwefelsäure. Salzsäure löst dasselbe mit grüner Farbe und entwickelt in der Wärme Blausäure. Ueber

die Wirkung der Alkalien geben sie an, daſs das Sinapin, in einer Kalilauge aufgelöst und destillirt, flüchtiges Senföl gebe, während ein Schwefelcyanur in der Retorte bleibe. Diese Angabe wurde von Robiquet und Boutron nicht bestätigt gefunden. Die Auflösung in kaustischem Kali wird zuerst rothgelb und dann grün, aber dessen ungeachtet kann nachher ein guter Theil vom Sinapin wieder erhalten werden, wenn das Alkali mit einer Säure gesättigt wird. Aus seiner Auflösung in Ammoniak wird es durch bloſse Verdunstung erhalten. Wird eine trockene Verbindung von Kali mit Sinapin erhitzt, so bildet sich Schwefelcyancalcium. Eine Lösung von Sinapin röthet aufgelöste Eisenoxydsalze, fällt Kupferoxydsalze, desgleichen salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd mit weiſser Farbe. Wird eine Lösung des letzteren Salzes mit einer Lösung von Sinapin genau ausgefällt, filtrirt, ein etwa vorhandener Ueberschuſs von Silbersalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Säure mit Alkali oder kohlensaurem Kalk genau gesättigt, und die Auflösung abgedampft, so bleibt eine grüne organische Substanz zurück. Diese schöne Andeutung lieſsen sie indessen unbenutzt; sie begnügten sich, nur die Vermuthung zu äuſsern, daſs das Sinapin vom Silbersalz in Schwefelcyan, welches sich in Verbindung mit Silber abschied, und in diese grüne Substanz zerlegt worden sei. Die Analyse gab für die Zusammensetzung des Sinapins: Kohlenstoff 57,920, Wasserstoff 7,795, Stickstoff 4,940, Schwefel 9,657, Sauerstoff 19,688. — Wiewohl nicht mit Sicherheit behauptet werden kann, daſs eine Vereinigung so vieler Elemente nothwendig voraussetze, daſs das Sinapin wenigstens zwei zusammengesetzte Atome enthalte, das heiſst, daſs

es ein zusammengesetztes Atom der zweiten Ordnung sei, so ist doch diese letztere Ansicht sehr wahrscheinlich.

Diese Versuche sind nicht ohne Wiederholungen von Seiten Anderer geblieben. Fauré*), so wie Robiquet und Boutron Charlard**) haben diese Angaben noch bestätigt und weiter ausgedehnt. Ihre Hauptabsicht war dabei, darzuthun, dafs das flüchtige Senföl im Senfsaamen eben so wenig fertig gebildet enthalten sei, wie das Bittermandelöl in den bitteren Mandeln; und auf eine entscheidende Weise haben sie gezeigt, dafs das Senföl erst durch den Einflufs des Wassers gebildet werde***). Sie zeigten, dafs wenn Senf zuerst vom fetten Oel (welches nichts vom flüchtigen enthält) befreit, und dann mit Alkohol ausgezogen wird, in diesem keine Spur flüchtiges Oel zu finden ist, und dafs alsdann auch der Rückstand bei der Destillation mit Wasser kein flüchtiges Oel gibt. Vermischt man das Wasser, womit der Senf vor der Destillation angerührt wird, mit einer Mineralsäure oder einem Alkali, so erhält man bei der Destillation ebenfalls keine Spur flüchtigen Oels, wiewohl das schon gebildete Senföl weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt wird. Welchen Antheil das Sinapin bei der Bildung des Oels habe, ist nicht ausgemacht; Fauré fand, dafs das nach dem Abde-

*) Journ. de Pharm. XVII. 299.

**) A. a. O. 279.

***) Creuzburg (in Buchner's Repert. XXXVII. 142.) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs der Senf, wenn man ihn einige Tage lang mit Wasser in Berührung läfst, so dafs darin eine Gährung entsteht, bei der Destillation noch mehr flüchtiges Oel liefert.

stilliren des flüchtigen Oels in dem Destillationsgefäfs zurückbleibende Decoct von schwarzem Senf, auf die obige Weise behandelt, noch Sinapin lieferte.

Robiquet's und Boutron's Untersuchung enthält aufserdem noch manche wichtige Beiträge zur Kenntnifs des Senfs. Sie prefsten aus dem Senf das fette Oel aus; die rückständige Masse wurde zuerst mit Aether behandelt, welcher, aufser dem rückständigen Oel, einen röthlichen, fettartigen Körper auszog, welcher sich, nach Verdunstung des Aethers, vermittelst kalten Alkohols aus dem Oel ausziehen liefs. Nach Verdunstung des Alkohols blieb er zurück; er besafs keinen Geruch, aber einen scharfen, meerrettigartigen Geschmack. Er war nicht flüchtig. Enthielt der zu seiner Ausziehung angewandte Aether etwas Säure, so besafs die scharfe Substanz zugleich die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, ohne dafs jedoch eine Spur von Sinapin darin zu entdecken war. — Mit der mit Aether behandelten Masse färbt sich Alkohol dunkelroth, und aus der bis zur Syrupsconsistenz abgedampften Lösung krystallisirt Sinapin.

Wurde dagegen die durch Auspressen vom fetten Oel befreite Masse mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, so wurde eine grüngelbe Auflösung erhalten, aus welcher nach einigen Stunden eine Substanz herauskrystallisirte, die zwar in vieler Hinsicht dem Sinapin, so wie es oben beschrieben ist, glich, in anderer Hinsicht aber davon abwich. Es war nun alle Schärfe des Sinapins verschwunden, ohne dafs sich der mit Aether ausziehbare scharfe Körper in der Alkohollösung auffinden liefs, aus welchem Verhalten hervorzugehen scheint, dafs man bei der Behandlung des Senfs mit ungleichen Lösungsmitteln ungleich beschaffene Producte erhalte.

Das auf die letztere Art mit wasserfreiem Alkohol ausgezogene Sinapin krystallisirte in gelben Krystallen, die sich mit Aether von etwas Fett befreien liefsen. In Alkohol war es weniger löslich, als das zuvor erwähnte, und als das nach vorhergegangener Behandlung mit Aether erhaltene; aus seiner Lösung in Wasser krystallisirte es nicht mehr, sondern diese trocknete zu einem gelben, firnifsartigen Ueberzug ein, der zuletzt in Schuppen vom Glase abfiel, und die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben, fehlte ihm gänzlich. Im Uebrigen besafs es die anderen Eigenschaften des Sinapins. Bei der Analyse wurde darin eben so viel Schwefel wie im vorhergehenden gefunden, aber weniger Stickstoff, nämlich: Kohlenstoff 54,00, Wasserstoff 10,65, Stickstoff 2,84, Schwefel 9,37, Sauerstoff 23,14.

Fauré, der seine Versuche mit schwarzem Senf anstellte, fand, dafs derselbe, nach Ausziehung mit Aether, den gröfsten Theil seiner Schärfe behalten hatte, und mit dieser das Vermögen, mit Wasser flüchtiges Oel zu bilden. Wird er dagegen, nach der Behandlung mit Aether, mit Alkohol ausgezogen, so zieht dieser, aufser anderen Substanzen, auch Sinapin aus. Wird er zuerst mit Alkohol behandelt, so zieht dieser alle Schärfe aus, und dann kann kein flüchtiges Oel erhalten werden; aus dem Alkohol bekommt man auch alsdann Sinapin. Da Fauré, wie erwähnt, vergebens versucht hatte, aus dem mit saurem oder alkalischem Wasser gemengten Senf Senföl abzudestilliren, so untersuchte er das Decoct und fand, dafs Alkali aus dem sauren, und Säure aus dem alkalischen eine Substanz niederschlägt, die von kochendem Alkohol mit himmelblauer Farbe aufgelöst wird, und die nach Verdunstung des Al-

kohols mit grüner Farbe und mit ein wenig Sinapin gemengt zurückbleibt.

Mudarin.

In der Wurzelrinde von Calotropis Mudarii, einem der Ipecacuanha ähnlich guten Brechmittel, hat Duncan*) eine eigene, nicht krystallisirende Substanz gefunden, die er *Mudarin* nennt. Dasselbe wird auf die Weise erhalten, daſs das Alkohol-Extract mit Wasser behandelt wird, welches Harz zurückläſst und das Mudarin auflöst. Nach Verdunstung des Wassers bleibt es in Gestalt einer durchsichtigen, hellbraunen, gesprungenen, extractartigen Substanz zurück, die sich vom Gefäſse leicht ablöst. Es ist geruchlos, hat aber einen ekelhaften bitteren Geschmack. In kaltem Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft, daſs ihre etwas concentrirte wäſsrige Auflösung beim allmäligen Erhitzen schon bei +23°,3 unklar wird. Bei +32° hat sie ihre Durchsichtigkeit verloren, bei +35° gelatinirt sie, bei +37° zieht sich das Coagulum zusammen und die Flüssigkeit wird frei, bei +82°,35 ist es zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz zusammengezogen, die beim Siedepunkt des Wassers so bleibt. Dabei hat das Mudarin eine analoge Veränderung wie das geronnene Eiweiſs erlitten, so daſs es sich beim Erkalten nicht wieder auflöst, und sich die getrübte Auflösung dabei nicht klärt, und daſs es sich in frisch aufgegossenem Wasser nicht sogleich wieder auflöst. Nach einigen Tagen indessen löst es sich wieder auf. Von Weingeist wird die Löslichkeit sogleich wieder hergestellt, aber das Gerinnungs-

*) Phil. Mag. and Annals of Phil. X. 465.

Phänomen findet nicht statt, so lange die w
Lösung Weingeist enthält, welcher erst abge
werden muſs. Man findet nicht angegeben,
der gekochten Flüssigkeit, woraus sich das M
abgeschieden hat, etwas zurückbleibt.

Krystallisirter Stoff aus Elaterium.

Hennel *) hat einen krystallisirten St
deckt, der sich mit dem Elaterium aus dem
preſsten Saft der Springgurke ausscheidet.
trahirte 100 Gran Elaterium mit Alkohol von
so lange er noch davon Geschmack oder Far
kam. Der gröſsere Theil des Alkohols wur
der Auflösung abdestillirt, worauf diese beim
ten Krystalle absetzte, die durch Blattgrün gr
färbt waren, welches sich jedoch durch wie
tes Abwaschen mit kleinen Antheilen kalten A
wegnehmen lieſs, wovon 2 Unzen verbraucht
den. Es blieben 40 Gran feine weiſse Kr
zurück. Der Aether, so wie der Alkohol,
lieſsen nach dem Verdunsten ein grüngefärbtes
in welchem die medicinische Kraft des Elat
enthalten ist.

Der krystallisirte Stoff hat einen bitter
schmack, schmilzt zwischen +150° und 200
entzündlich und verbrennt mit ruſsender Fl
Er scheint keine basischen Eigenschaften zu
In Wasser ist er wenig oder nicht löslich;
sich dagegen in seinem 5fachen Gewicht kalten
dem 2fachen Gewicht kochenden Alkohols von
auf; aus der gesättigten Lösung setzt er sich in
stallen ab. 100 Th. kalten Aethers lösen nur 0,
auf. In verdünnten Säuren ist er nicht löslich
in Wasser. Seine Auflösung in Alkohol trübt

*) Journal of the roy. Inst. I. 532.

die Salze von Blei, Silber oder Eisen. Nach Hennel besteht er aus Kohlenstoff 17, Wasserstoff 11 und Sauerstoff 18; es ist aber nicht angegeben, ob hiermit Anzahl der Atome oder relative Gewichte verstanden sind. Das Elaterium fand Hennel zusammengesetzt aus 0,44 krystallisirter Substanz, 0,17 wirksamem Harz mit Blattgrün, 0,06 Stärke und 0,27 Faserstoff.

Eine andere Untersuchung ist von Morries *) angestellt worden, welcher dieselbe krystallisirte Substanz erhielt, der sie aber nicht von dem mitfolgenden Harz durch Aether zu trennen verstand. Zur Darstellung derselben schreibt er übrigens vor, das Elaterium mit Alkohol von 0,825 zu extrahiren, zur Consistenz von Oel abzudampfen und die Masse in kochendes Wasser zu gießen, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildet, der sich beim Erkalten des Wassers noch vermehrt. Morries fand darin das Wirksame des Elateriums.

Liriodendrin.

Emmet **) hat aus der Wurzelrinde von Liriodendron tulipifera einen eigenen krystallinischen Stoff ausgezogen, den er *Liriodendrin* nennt. Man extrahirt die Rinde mit Alkohol, destillirt diesen dann ab, und concentrirt zuletzt in einem offenen Gefäße zur Honigdicke. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche Liriodendrin enthalten, und welche man besonders nimmt. Zu der eingekochten Flüssigkeit werden einige Tropfen Ammoniak gesetzt, welches das übrige Liriodendrin sogleich niederschlägt. Es wird, zur Ausziehung von Harz und Farbstoff, mit einer wäßrigen Lösung von kaustischem Kali so lange gewa-

*) Geiger's und Liebig's Magazin, XXVII. 163.
**) Journ. de Pharm. XVII. 400.

schen, als sich diese noch färbt. Der Rückstand wird getrocknet und bei einer Temperatur von +38° in concentrirtem Alkohol aufgelöst. Die Lösung ist olivengrün, sie wird mit Wasser vermischt, bis sie wie eine weiſse Milch geworden ist; beim Erkalten setzt sich alsdann das Liriodendrin in Krystallen, oder wenn nicht Wasser genug vorhanden war, als ein bräunliches, harzartiges Magma ab. Die milchige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen; diese bilden feine Blättchen, ähnlich der Borsäure, und werden durch Umkrystallisiren nadelförmig oder in kleinen rechtwinkligen Tafeln erhalten. Aus der milchigen Flüssigkeit erhält man zwar noch mehr Liriodendrin, aber nicht so rein. Die Rinde scheint davon 6 Proc. zu enthalten, wovon aber nur die Hälfte in reinen Krystallen erhalten wird. Diese Substanz, deren Darstellung wohl bedeutend verbessert werden könnte, besitzt einen bitteren Geschmack, der erst nach einer Weile in seiner ganzen Stärke bemerkbar wird. Es schmilzt bei +83°. Bei einer wenig höheren Temperatur gibt es einen weiſsen Rauch, der sich als ein durchsichtiger, farbloser Ueberzug condensirt. Ein Theil aber wird zersetzt und hinterläſst eine braune, harte, harzartige, nicht flüchtige Masse. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kochendheiſsem. Seine besten Lösungsmittel sind Alkohol und Aether. Die Lösungen sind farblos und reagiren weder sauer noch alkalisch. Jod färbt die Lösung gelb. Chlor verwandelt es in Harz. Salpetersäure soll es ohne Zersetzung auflösen, und soll davon abgeraucht werden können. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz, und von Salzsäure in eine grüne Materie verwandelt. Von Alka-

kalien wird es nicht mehr aufgelöst als von Wasser, aber sie fangen bald an es zu zersetzen.

Fagin.

Bei der Destillation der Bucheln mit Wasser erhielt Herberger *) eine flüchtige Substanz, die er *Fagin* nennt. Sie hat einen bitteren Geschmack, einen unangenehmen Geruch und narkotische Eigenschaften; in Verbindung mit Säuren verliert sie den Geruch, und durch andere Basen wird er wieder hervorgerufen. Sie soll giftig sein. Es ist darüber eine ausführlichere und genauere Untersuchung erforderlich.

Imperatorin.

In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium ist von Osann eine krystallisirende Substanz entdeckt worden, die Wackenroder **), der sie näher untersucht hat, *Imperatorin* nennt. Die grob gepulverte Wurzel wird in einer Extractionspresse mit ihrem 2 bis 3fachen Gewicht Aethers ausgezogen. Der Aether wird bis zu $\frac{1}{5}$ Rückstand abdestillirt; beim freiwilligen Verdunsten des letzteren krystallisirt das Imperatorin. Der Aether enthält ein grüngelbes Oel aufgelöst, welches sich den Krystallen leicht beimischt, und wovon sie entweder durch neue Auflösung in Aether und freiwillige Verdunstung, oder auf die Weise befreit werden, dafs man sie mit 90procentigem kalten Alkohol behandelt, welcher das Oel auflöst, worauf man die Krystalle in kochendheifsem Alkohol auflöst und krystallisiren läfst. Auch kann man es ziemlich rein erhalten, wenn man die unreinen Krystalle in 80procentigem kochenden Alkohol auflöst und krystallisirt. Es behält gern einen Antheil vom flüchtigen Oel der Wurzel zurück; durch Schmelzen läfst es sich ver-

*) Brandes's Archiv, XXXV. 149.
**) A. a. O. XXXVII. 341.

flüchtigen, worauf man die Masse auflöst und krystallisiren läfst. Vermittelst einer kalten Lauge von kaustischem Kali kann man das fette Oel ausziehen, worauf das Alkali mit kaltem Weingeist abgewaschen, und der Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst wird.

Das Imperatorin bildet farblose, glasglänzende, durchsichtige, geschobene 4seitige Prismen, schmeckt brennend und pfefferartig, ist geruchlos und schmilzt bei +75° unter Ausstofsung von Dämpfen, die zum Niesen reizen. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt, gibt aber dabei kein Ammoniak. In Wasser ist es nicht löslich. Alkohol von 80 Proc. löst bei +15° 0,0711 seines Gewichts davon auf. Die Lösung zeigt weder saure noch basische Eigenschaften und wird von Wasser gefällt. Von Aether, Terpenthinöl und Baumöl wird es aufgelöst. Kaustisches Ammoniak löst wenig davon auf. Eine warme Lauge von kaustischem Kali löst es vollständig auf, und Säuren schlagen es daraus unverändert nieder. Mit Jod verbindet es sich zu einer rothbraunen Masse, von welcher jedoch das Jod in der Wärme verfliegt. Salpetersäure löst es mit gelber Farbe auf. Wasser fällt es pomeranzenroth. Schwefelsäure löst es mit braunrother Farbe auf, und Wasser fällt es daraus in käsigen Flocken. Wakkenroder hat dasselbe mit dem Piperin verglichen, mit welchem es in einiger Hinsicht Aehnlichkeit hat.

Schillerstoff.

Die im Jahresb. 1829, p. 279, erwähnte Substanz, die man Schillerstoff genannt hat, ist von Minor *) aus der Kastanienrinde (Aescul. Hippocast.) ausgezogen worden. Die Infusion wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, durch Schwe-

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 130.

felwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft, worauf sie zu einer mit weifsen Krystallen erfüllten Masse erstarrt. Mit ganz wenigem destillirten Wasser angerührt, wird die Masse dünner, ohne dafs sich die Krystalle auflösen, und diese können dann auf ein Filtrum genommen und ausgeprefst werden. Die characteristische Eigenschaft dieser Substanz besteht darin, dafs selbst eine höchst geringe Quantität davon, in Wasser aufgelöst, eine Flüssigkeit bildet, welche im Durchsehen schwach gelb ist, im zurückgeworfenen Licht aber schön blau schillert. Wasser löst indessen nicht mehr als $\frac{1}{300}$ auf, wasserfreier Alkohol $\frac{1}{200}$, 82 procent. Alkohol $\frac{1}{100}$, und Spiritus vini rectificatus $\frac{1}{30}$. In Aether und Terpenthinöl ist sie unlöslich. Säuren benehmen der Auflösung die Eigenschaft zu schillern, aber Alkali stellt sie wieder her. — Unbekannt mit Minor's Versuchen, hat Dahlström dieselbe Substanz dargestellt, und mir eine ziemlich bedeutende Quantität davon mitgetheilt. Er schlägt dafür den Namen *Aesculin* vor.

Krystalle in der Vanille.

Bley *) hat die Krystalle aus den Schoten von Epidendron Vanilla, die man dem blofsen Ansehen nach für Benzoësäure hielt, untersucht, und hat gefunden, dafs sie nicht sauer, sondern eine eigene Art Stearopten sind, welches in Alkohol, in Aether und in Wasser schwerlöslich ist. Es verdient mit dem Styracin verglichen zu werden.

Berberin.

Bei einer Analyse der Berberitzenwurzel haben Buchner und Herberger **) eine Substanz ausgezogen, die sie *Berberin* nennen. Man bereitet

*) Brandes's Archiv, XXXVIII. 132.

**) Buchner's Repertorium, XXXVI. 34.

ein Alkoholextract von der Wurzel, zieht es mit Wasser aus, versetzt die gelbe Lösung mit etwas Ammoniak, welches einen pulverförmigen, braunen, absatzartigen Körper niederschlägt, trocknet darauf die Flüssigkeit ein, und löst das Berberin in Alkohol auf, welcher dabei eine geringe Portion ungelöst läfst. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt das Berberin rein zurück. Es gleicht einem Extract, ist braungelb, in dünnen Scheiben mit gelber Farbe durchsichtig, riecht nach der Wurzel, schmeckt bitter und wird an der Luft weich. In Wasser und in Alkohol ist es löslich, nicht in Aether. Die Lösung ist braungelb und wird von Alkali rothbraun, wie Rhabarber-Infusion. Säuren stellen die Farbe wieder her. Mit Bleiessig gefällt, oder mit Bleioxyd digerirt und vom Oxyd wieder geschieden, hat das Berberin veränderte Eigenschaften bekommen. Von neutralem essigsauren Blei wird es nicht gefällt. Von Zinnchlorür und von salpetersaurem Wismuthoxyd wird es mit gelber Farbe gefällt. Cyancalcium und Cyaneisenkalium coaguliren seine wäfsrige Auflösung. Quecksilbercyanid trübt sie nicht. Von Gerbstoff dagegen wird es mit hellgelber Farbe gefällt. Es bestand aus Kohlenstoff 60,3, Wasserstoff 4,4, Stickstoff 13,2, Sauerstoff 22,1.

Asparagin. Kodweifs *) hat das Asparagin analysirt. Er fand, dafs die Krystalle, bei einer +90° nicht übersteigenden Temperatur, ein ganz ammoniakfreies Wasser verloren und zu einem weifsen Mehl zerfielen. Die Menge des Wassers betrug 0,1324 vom Gewicht der Krystalle. Das wasserfreie Asparagin war zusammengesetzt aus Kohlenstoff 38,019, Wasserstoff 6,264, Stickstoff 19,957, Sauerstoff 35,760.

*) Geiger's Magazin, XXXV. 42.

Diefs stimmt nahe mit dem Verhältnifs überein, dafs das Asparagin 3 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält, in welchem Fall sich das Resultat der Analyse der Formel $C^4H^4NO^3$ nähert. — Sonderbarerweise nähert sich auch Henry's und Plisson's Analyse (Jahresb. 1832, p. 291.) dieser Formel, obgleich sie in dem krystallisirten Asparagin kein Wasser fanden.

Carotin.

Bei einer Analyse der Mohrrüben hat Wakkenroder *) eine eigene krystallisirende Substanz darin gefunden, welche die Ursache der gelben Farbe der Wurzel ist; er hat sie *Carotin* genannt. Man erhält es aus dem Coagulum, welches sich beim Erhitzen aus dem ausgepreſsten Saft bildet. Von diesem Coagulum beträgt das Carotin 5,35 Proc., und läſst sich daraus durch Aether ausziehen. Auch kann man die zerriebenen Mohrrüben mit kaltem Wasser auswaschen, den Rückstand trocknen und das Carotin daraus mit Aether ausziehen. In beiden Fällen läſst man den Aether verdunsten, bringt das goldgelbe Gemische von Carotin und Fett einige Minuten lang mit kaustischem Ammoniak in Berührung, welches das meiste Fett auflöst, und löst das Ungelöste in Aether, den man, um die Verdunstung zu verlangsamen, mit ein wenig Alkohol vermischt; nach dem freiwilligen Verdunsten bleiben kleine, von Fett umgebene, rubinrothe Krystalle von Carotin zurück. Man wiederholt die Behandlung mit Ammoniak und Aether nochmals; in dem Grade als das Fett entfernt wird, wird das Carotin in Aether schwerlöslicher. Vielleicht könnten diese Krystalle auf Löschpapier von dem meisten Fett befreit werden. Das Carotin bildet kleine, rubinrothe Schup-

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 144.

pen, ohne Geruch und Geschmack; in der Wärme erweicht es, ohne zu schmelzen; es ist nicht flüchtig und wird bei höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es unlöslich; von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es fast nur zufolge des eingemengten fetten Oeles aufgelöst; dagegen ist es in fetten Oelen sehr leichtlöslich. Die gelbe Farbe, welche die Butter durch Mohrrüben erlangt, rührt von aufgelöstem Carotin her. Essigsäure und Alkalien lösen es nicht auf. Für sich wird es nicht von der Luft und vom Sonnenlicht verändert, aber in seiner Auflösung in fettem Oel wird es sehr rasch zerstört, in dem Grade als das Fett ranzig wird.

Granadin.

Bei einer Analyse der Wurzelrinde des Granatbaumes hat Latour de Trie *) einen krystallisirten Stoff gefunden, den er für eigenthümlich hält und den er Granadin nennt. Er ist schon vorher von Mitouart beobachtet und für Mannazukker erklärt worden. Nicht genug, daſs dieſs die Aufmerksamkeit erregen muſste, auch alle Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des Mannazuckers überein, und selbst die Analyse, von Guiart d. j., weicht nicht (mit Ausnahme eines zufälligen Stickstoffgehalts von 1 Proc.) von Prout's Analyse des Mannazuckers ab.

Flechtenbitter.

Herberger **) hat einige Untersuchungen über das Flechtenbitter aus dem isländischen Moos angestellt; er nennt es Ceratrin. Das Bemerkenswertheste aus dieser Untersuchung ist, daſs diese Substanz durch anhaltendes Kochen mit Wasser in eine braune, pulverförmige, geschmack- und geruchlose Masse verwandelt wird. Auch durch Kochen mit

*) Journ. de Pharm. XVII. 601.

**) Buchner's Repert. XXXVI. 226.

Alkohol werden ihre Eigenschaften verändert, und nach Verdunstung des Alkohols bleibt eine harzartige Materie von gleicher Beschaffenheit mit dem braunen Pulver zurück. Herberger hat salzartige Verbindungen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure hervorzubringen gesucht, die jedoch bei näherer Prüfung alle wieder zu Nichts werden möchten.

Eigene Substanz aus Amygdalus Persica.

Crouseilles *) hat in den Blättern von Amygdalus Persica eine eigene Substanz gefunden, die er für eigenthümlich hält. Die Blätter werden mit Wasser gekocht, das Decoct mit Bleizucker-Lösung gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, im Kochen mit reiner Magnesia gesättigt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, und diese Auflösung zur Syrupsdicke abgedampft. Sie ist grasgrün, aber beim völligen Eintrocknen verliert sich diese Farbe, und es bleibt eine bräunliche, harte, gummiartige Substanz von süfslich bitterem Geschmack zurück, die an der Luft feucht wird (von eingemengtem essigsauren Kali und essigsaurer Talkerde), und in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich ist.

Analyse von Opium.

Biltz **) hat Analysen vom Opium angestellt, und zwar sowohl von orientalischem, als solchem, welches zu Erfurt aus Mohn erhalten war, mit folgenden Resultaten:

---

*) Journ. de Chim. med. VII. 22.

**) Trommsdorff's N. Jour. der Pharm. XXIII. 245.

Bestandtheile.	Orientalisches Opium.	Op. von blauem Mohn gesammelt zu Erfurt 1830.	Desgl. gesammelt 1829.	Op. von weifsem [illegible]
Morphin	9,25	20,00	16,50	[illegible]
Narcotin	7,50	6,25	9,50	[illegible]
Mekonsäure (unrein)	13,75	18,00	15,00	[illegible]
Extractivstoff, bitterer	6,50	5,00	12,75	[illegible]
Extractivstoff, weniger bitter	15,50	3,50	7,00	[illegible]
Extract-Absatz	7,75	4,75	3,75	[illegible]
Pflanzeneiweifs	20,00	17,50	12,85	[illegible]
Balsam (Harz mit fettem Oel)	6,25	7,65	9,75	[illegible]
Cautschuck	2,00	10,50	3,25	[illegible]
Gummi mit Kalk	1,25	0,85	0,80	[illegible]
Schwefelsaures Kali	2,00	2,25	2,50	[illegible]
Phosphors. Kalk-, Eisenoxyd-, Thonerde	1,50	1,85	1,50	[illegible]
Pflanzenfaser und fremde Stoffe	3,75	0,80	0,75	[illegible]
Ammoniak u. flüchtiges Oel, Spuren				
Verlust	3,00	1,10	4,10	[illegible]
	100,00	100,00	100,00	[illegible]

Als allgemeine Resultate dieser Analysen fü[hrt] Biltz an: 1) dafs offenbar das europäische Op[ium] an Morphin nicht ärmer ist, als das orientalisc[he]; 2) dafs Opium von derselben Mohnart, hinsicht[lich] der relativen Menge der Bestandtheile, nicht v[oll]kommen gleich ist; 3) dafs von kaltem Wasser [al]les Morphin vollständig aus dem Opium ausgezo[gen] wird, und dafs ein Zusatz von Säure dabei e[her] hinderlich als vortheilhaft ist; 4) dafs die Wirk[un]gen des Extractivstoffes mehr Aufmerksamkeit [zu] verdienen scheinen, als man bisher darauf verwa[ndt] hat, indem er an der medicinischen Kraft des Opiu[ms] gewifs Theil hat; 5) dafs es aus diesen Analy[sen] höchst wahrscheinlich wird, dafs das orientalisc[he] Opium nicht durch Auskochen des Mohns, sond[ern] so, wie Biltz sein Opium gewann, nämlich dur[ch] Einschnitte in die Saamenkapseln, gewonnen wird.

Mittel, welche

Braconnot*) hat den Einflufs verschieden[er]

*) Journ. de Ch. med. VII. 705.

Substanzen auf die Weingährung untersucht. $\frac{1}{720}$ chlorigsaure Kalkerde in der Flüssigkeit aufgelöst, verhinderte gänzlich die Gährung. Selbst eine Röhre, welche ein wenig von diesem Salz enthielt, verhinderte, in dasselbe Gefäfs mit der Flüssigkeit gestellt, die Gährung.

die Gährung verhindern.

Salpetrige und schweflige Säure besitzen in demselben Grade dieses Vermögen, und selbst Schwefelblumen, zu der gährenden Flüssigkeit gemischt, verhindern den Fortgang der Gährung.

Am kräftigsten von allen wirken jedoch Quecksilberchlorid und arsenige Säure; schon $\frac{1}{4000}$ von einem derselben, zum Traubensaft gemischt, verhinderte die Gährung gänzlich.

Schwefelsäure, Salzsäure, Campher, Terpenthinöl, Quecksilber, Phosphor etc. wirkten nicht verhindernd.

Gährung u. deren Produkte.
Ammoniak in gegohrnen Getränken.

Döbereiner*) hat angegeben, dafs sich in allen gegohrnen Getränken Ammoniak findet, und in um so gröfserer Menge, bei je höherer Temperatur die Gährung vor sich ging. Man kann sich, sagt er, von der Gegenwart des Ammoniaks überzeugen, wenn man die gegohrne Flüssigkeit mit Kali vermischt und destillirt; vermischt man alsdann das zuerst Uebergegangene mit Platinchlorid, so bildet sich sogleich Platinsalmiak. Diefs erklärt, was aus dem Stickstoff des Pflanzenleimes wird, welcher in Thénard's Versuchen verschwand. Aufserdem gibt Döbereiner an, dafs alter Rheinwein Sauerstoffäther enthalte. Dafs Essigäther im Wein vorkommt, war bekannt.

Analyse von Hefe.

Diejenige Art Hefe, die sich beim längeren

*) N. Jahrb. der Ch. und Ph. 1831. III. 475.

Liegen des Weins auf Fässern absetzt, besteht, nach der Analyse von Braconnot *), aus:

Pflanzeneiweifs, etwas verändert, und ein Theil in demselben Zustand, wie nach dem Gerinnen durch Wärme	20,70
Weiches, grünes Fett, Blattgrün . . .	1,60
Wachsartiges Fett	0,50
Phosphorsaurer Kalk	6,00
Weinsaurer Kalk	5,25
Zweifach weinsaures Kali	60,75
Weinsaure Talkerde	0,40
Schwefelsaures u. phosphorsaures Kali .	2,80
Kieselerde, gemengt mit Sandkörnern . . .	2,00
Gummi, rother Farbstoff der Trauben, eisengrünender Gerbstoff in kleinen, unbestimmten Mengen.	
	100,00.

Das hierin vorkommende veränderte Pflanzeneiweifs unterscheidet sich, nach Braconnot's Versuch, darin von dem gewöhnlichen, dafs es nicht von verdünnten Säuren aufgelöst und, wie Käsestoff, selbst von Essig gefällt wird, aber in Verbindung mit Kali gibt es nicht, wie jener, eine leimende Verbindung. Im Uebrigen ist es, wie Käsestoff, in Kalkwasser löslich; diese Lösung gerinnt aber beim Erhitzen, worauf das Geronnene nicht mehr von Alkali gelöst wird. Letzteres findet auch nicht mit Käsestoff statt. Braconnot hält einen geringen Gehalt vom Gerbstoff der Trauben in diesem Pflanzeneiweifs für die Ursache dieses abweichenden Verhaltens vom Käsestoff.

Uebrigens leugnet Braconnot auf das Be-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 59.

stimmteste den von Couverchel (p. 198) angenommenen Stärkegehalt in den Trauben.

Alkoholgehalt im Wein.

Ginjal*) hat die besten portugiesischen Weine auf ihren Gehalt an Alkohol untersucht. Alle Angaben vor ihm, von Brande, Henderson, Prout, bestimmen den Alkoholgehalt höher, als er von Natur im Wein enthalten ist. Der höchste Gehalt, den Ginjal fand, ist 13,6 Proc. Alkohol von 0,825 spec. Gewicht. Was man in England darüber gefunden hat, war später zugemischt.

Zu erkennen, woraus ein Weingeist destillirt ist.

Göbel**) hat eine Methode angegeben, zu erkennen, aus was für Material ein Weingeist bereitet ist. Sie beruht auf folgendem Umstand. Jeder Weingeist wird bei seiner Gewinnung mit einem Fuselöl vermischt, welches von ungleichen Pflanzenstoffen verschieden ist. Dieses Fuselöl kann mit kaustischem Alkali vereinigt, und der Weingeist von der Flüssigkeit abdestillirt werden, ohne dafs das Oel mitfolgt, worauf das Fuselöl, durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure, abgeschieden und sein Geruch, zwar etwas verändert, aber stark und characteristisch hervorgerufen wird. Da Gerüche nicht beschrieben werden können, so ist erforderlich, dafs derjenige, welcher hiervon Anwendung machen will, besondere Versuche anstelle mit Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein, Rum, Arrac etc., um diese verschiedenen Gerüche kennen zu lernen. Am besten ist es hierbei immer, mit demjenigen Weingeist, von dem man glaubt, dafs er in Betracht komme, eine Gegenprobe zu machen. Um diese Prüfung anzustellen, nimmt man 2 bis 4 Loth Branntwein, löst 3 bis 6 Gran kau-

---

*) Pharm. Centralblatt, II. 769.

**) N. Jahrb. der Ch. u. Ph. 1831. III. 225.

stisches Kali in etwas Wasser auf, und vermischt damit den Branntwein; alsdann kocht man das Gemische, bis aller Alkohol verflüchtigt, oder bis 1 bis $1\frac{1}{2}$ Drachmen Flüssigkeit übrig sind, worauf man sie erkalten läfst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Uebersättigung des Alkali's vermischt. Der Geruch des Fuselöls kommt alsdann hervor, nicht in der Art, wie ihn dasselbe vor der Vereinigung mit Kali hat, sondern anders, aber für jede Art Fuselöl bestimmt verschieden.

Reinigung des Weingeists vom Fuselöl.

Auf diese Erfahrung hat Göbel ferner eine Reinigungsart des Branntweins vom Fuselöl gegründet, die darin besteht, dafs man zu dem nochmals zu destillirenden Branntwein, aufser Kohle, ein wenig kaustische Kalilauge setzt, von welcher das Fuselöl bei der Destillation gebunden wird, und womit Göbel einen vollkommen reinen Alkohol erhalten haben will. Der Vorschlag ist so einfach und so wenig kostbar, dafs er wohl Berücksichtigung verdient. Vielleicht könnte statt des Kali's Kalkhydrat angewendet werden.

Die im vorigen Jahresb., p. 301., angeführte Reinigungsmethode mit mangansaurem Kali ist von Erdmann*) versucht und unanwendbar gefunden worden, aus dem Grunde, weil ein Antheil Alkohol, nachdem das Salz das Fuselöl zerstört hat, von dem noch übrigen Salz in Aether verwandelt wird, wodurch man stets einen Branntwein von verändertem Geschmack und Geruch erhält. Eine ähnliche, schon öfter gemachte Erfahrung, in Beziehung auf die Unanwendbarkeit des chlorigsauren Kalks, ist von Chryselius**) gemacht worden.

---

*) Pharm. Centralblatt, II. 685.

**) A. a. O. p. 748.

Rothe Stoff aus Alkohol und Salpetersäure.

Rouchas *) hat bemerkt, dafs nach beendigter Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol, z. B. wenn man in 8 bis 10 Th. Alkohol 1 Th. höchst concentrirte Salpetersäure eingetropft hat, und das Gemische zuletzt in's Sieden gerathen ist, dasselbe eine intensive und schön rothe Farbe annimmt, wenn man die Säure mit etwas Alkali übersättigt. Diefs kommt jedoch nicht dem Alkohol allein, sondern mehreren anderen Pflanzenstoffen, z. B. Zucker, Gummi, Stärke, zu. Die rothfärbende Substanz ist noch nicht abgeschieden und untersucht worden.

Weinschwefelsäure, Zusammensetzung.

Durch eine Analyse des weinschwefelsauren Baryts haben Liebig und Wöhler **) näher zu ermitteln gesucht, wie die Weinschwefelsäure zusammengesetzt betrachtet werden soll. Sie fanden, dafs dieses Salz, welches in grofsen, wasserklaren, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt war, von seinem Krystallwasser nicht befreit werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden, die schon über +20° anfängt; zwischen 25° und 30° wird es milchweifs, und läfst sich dann noch zu Pulver reiben, aber beim Wiederauflösen hinterläfst es schwefelsauren Baryt. Ueber +40° hat es schon eine solche Zersetzung erlitten, dafs es beim Zerreiben teigig, und in Folge frei gewordner Schwefelsäure an der Luft feucht wird. Dieses Resultat stimmt mit der im Jahresb. 1832, p. 305., angeführten Erfahrung von Serullas, dafs sich dieses Salz, unter allmäliger Ausdünstung von Aether, in ein Gemenge von wasserhaltiger Schwefelsäure mit schwefelsaurem Baryt verwandelt, gut überein. Auf der anderen Seite steht es mit der Angabe von Dumas und Boul-

*) Journ. de Pharm. XVII. 117.

**) Poggend. Annalen, XXII. 486.

lay (Jahresb. 1829, p. 286.) im Widerspruch, dafs dieses Salz, welches nach ihren Versuchen 5 Atome Wasser enthält, beim Trocknen im luftleeren Raum bei +160° nur 19 Proc. davon abgebe, und bei weiterer Erhöhung der Temperatur, in Folge von abgeschiedenem Weinöl, fettig werde. — Man darf hoffen, von Dumas sowohl über dieses, als über mehrere seiner anderen, mit interessanten theoretischen Ansichten überraschend übereinstimmenden analytischen Resultaten, die von anderen Chemikern vergebens gesucht wurden, künftig noch einmal eine Erklärung zu erhalten. Bei der von Liebig und Wöhler angestellten Analyse wurde erhalten:

		Atome	
Schwefelsaurer Baryt	54,986	1	
Freie Schwefelsäure	19,720	1	
Kohlenstoff	12,370	4	=2 At. Alkohol.
Wasserstoff	3,060	12	
Sauerstoff	9,864	2	

Hier konnten also in dem krystallisirten Salz nicht mehr als 2 Atome Wasser gefunden werden, wenn man das Uebrige als Kohlenwasserstoff, C^4H^8, betrachtet. Also 3 Atome Wasser weniger, als Dumas u. Boullay gefunden hatten. Dessen ungeachtet war bei dieser Analyse das Salz frisch bereitet und nur lufttrocken angewendet worden, so dafs es ungefähr noch 1 Proc. Feuchtigkeit enthielt, nur um sicher zu wissen, dafs noch keine Zersetzung eingetreten sei. Sie bemerken bei dieser Gelegenheit, dafs man stets einen kleinen Ueberschufs von Schwefelsäure, das heifst etwas mehr als doppelt so viel, als die Baryterde sättigt, erhalte, was auch bei Gay-Lussac's Versuch über denselben Gegenstand der Fall gewesen ist. Dieser Umstand, des-

sen Ursache nicht ganz klar ist, im Fall er sich beständig zeigt und nicht durch Umkrystallisiren des Salzes wegfällt, erklären sie als eine Folge der Einmischung einer geringen Menge von Serullas's Sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné, d. h. schwefelsäurehaltigem Weinöl (Jahresb. 1830, p. 252.). Aus diesen Versuchen schliefsen sie, dafs die Weinschwefelsäure aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. Alkohol besteht, von welchem das eine Atom Säure von Basen gesättigt wird, während das andere mit 2 Atomen Alkohol zu einer neutralen Verbindung verbunden bleibt. Als fernerer Beweis hierfür geben sie an, dafs krystallisirter weinschwefelsaurer Baryt, mit einem Ueberschufs von wasserfreiem kohlensauren Kali zusammengerieben und in einem Destillationsgefäfse erhitzt, ohne Schwärzung der Masse reinen Alkohol giebt, der nur einen unbedeutenden Geruch nach Aether hat. Und als weiteren Beweis gegen die lange angenommene, nun widerlegte Meinung, dafs die Weinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte, führen sie an, dafs eine Lösung von weinschwefelsaurem Baryt nicht von Chlor getrübt, der unterschwefelsaure Baryt aber davon gefällt wird. Sie bemerken, dafs, wiewohl die Auflösung des weinschwefelsauren Baryts durch vorsichtige Verdunstung concentrirt werden kann, sich zuletzt doch etwas schwefelsaurer Baryt körnig absetze.

Salpeteräther, der nicht sauer wird.

Duflos *) hat bemerkt, dafs der alkoholhaltige Salpeteräther oder Aether nitrosus (nitricus der Pharm.) spirituosus, wenn er vollkommen von Wasser befreit wird, sich, ohne sauer zu werden, erhält, Seine Vorschrift zur Bereitung ist folgende: 2 Pfund feingeriebener Salpeter, 2 Pfund Schwefelsäure, zu-

*) Brandes's Archiv, XXXVI. 279., XXXVIII. 157.

vor bis auf 1,63 spec. Gewicht mit Wasser verdünnt, und 10 Pfund Alkohol von 95 bis 100 Proc. Alkoholgehalt, werden in einer Retorte mit einander vermischt, die mit einer geräumigen tubulirten Vorlage versehen ist, aus deren Tubus eine Röhre in Wasser geleitet wird. Das Gemische wird bei mäſsiger Hitze bis nahe zur Trockne abdestillirt. Das Destillat wird zuerst mit fein vertheiltem, trocknem Kalkhydrat vermischt, bis alle freie Säure gesättigt ist, und dann über 2 bis 3 Pfund feingeriebenen, wasserfreien, salpetersauren Kalk destillirt. Das zuerst übergehende $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Destillats ist indessen sauer, und wird besonders genommen, worauf eine andere, vollkommen trockene Vorlage angelegt wird. Der nun übergehende Antheil ist nicht sauer, hat 0,808 bis 0,812 spec. Gewicht, und läſst sich Jahrelang aufbewahren, ohne sauer zu werden, so lange er nicht mit Wasser in Berührung kommt. Taucht man z. B. trocknes Lackmuspapier in diesen Spiritus, so wird es nicht davon geröthet; bringt man aber nachher einen Tropfen Wasser darauf, so wird der Fleck sogleich geröthet.

Braun*) hat dieselbe Erfahrung gemacht. Spiritus nitri dulcis, den er über Chlorcalcium destillirt hatte, erhielt sich, ohne jemals sauer zu werden. Diese Verfahrungsweise ist jedoch von Duflos verworfen worden, weil, nach ihm, dadurch leicht eine Einmischung von Chlorwasserstoffäther veranlaſst werden kann, wodurch die Beschaffenheit des Präparats geändert wird. Der salpetersaure Kalk, einmal angeschafft und angewendet, kann nach vorherge-

*) Geiger's Magazin, XXXIII. 55.

gegangener Auflösung und Wiedereintrocknung unaufhörlich zu demselben Behuf angewendet werden.

Hydrothionäther.

Döbereiner *) hat, unter dem Namen Hydrothionäther, ein Product beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Salzsäure mit Alkohol von 0,81 vermischt, in dem Gemische Schwefeleisen auflöst und nach 24 Stunden destillirt. Das Destillat riecht sehr stark nach Asa foetida, schmeckt nach Radischen, und wird mit Wasser milchig, worauf sich der gebildete Hydrothionäther in ölartigen Tropfen absetzt, die zu Boden sinken, aber auf reinem Wasser schwimmen. Er riecht nach Asa foetida, ist brennbar, und verbreitet beim Verbrennen den Geruch nach schwefliger Säure. Diese Substanz verdient näher untersucht zu werden.

Chloräther.

Morin's Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers (Jahresb. 1832, p. 302.) haben eine Arbeit von Liebig veranlafst, deren allgemeine Resultate im Laufe von 1831 **) mitgetheilt sind, wovon ich aber das Specielle aus einer, vor angefangenem Druck dieses Berichtes angekommenen, erst in diesem Jahre gedruckten Abhandlung ***) entlehne. Liebig hat darin gezeigt, dafs Morin's Versuchen lauter Irrthümer zu Grunde liegen; dafs zwar, wenn ölbildendes Gas und Chlorgas, beide in reinem Zustande, über Wasser vermischt werden und sich zu Chloräther vereinigen, das Wasser sauer wird, aber nur ganz schwach, und keineswegs in dem Grade, als es der Fall sein müfste, wenn sich die Hälfte des Chlors in Salzsäure verwandelt hätte.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 377.

**) Poggend. Annal. XXIII. 444.

***) Annalen der Pharmacie von Brandes, Geiger und Liebig, I. 182.

Außerdem ist es bekannt, daſs Chlorkohlenstoff nicht von concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, während dagegen der sogenannte schwere Salzäther, der nach Morin mit dem Oel des ölbildenden Gases identisch sein soll, schon unter 100° davon zersetzt wird, unter Bildung von Salzsäure- und Kohlensäuregas, ohne Spur von schwefliger Säure.

Liebig hat die Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers näher untersucht. Wie rein auch die Gase angewendet werden mögen, so wird dabei doch stets eine geringe Menge freier Salzsäure gebildet, und das erhaltene Oel oder der Chloräther ist kein reines Product, er ist gelblich oder graulich. Warmes Wasser zieht daraus eine Substanz aus, welche bei Zusatz von kaustischem Kali und Erhitzen des Gemisches eine braune Farbe annimmt, gerade wie es mit dem schweren Salzäther der Fall ist. Dabei findet man, daſs der Chloräther von Kali braun, und von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von ein wenig Salzsäure, schwarz wird, was dagegen nicht statt findet, nachdem der Chloräther von der zugleich gebildeten fremden Substanz gereinigt ist.

Der Reinigungsprozeſs, welchen Liebig mit dem Chloräther vornimmt, besteht darin, daſs er ihn zuerst mit Wasser umdestillirt, wobei sich seine Menge etwas vermindert, und das Wasser einen Gehalt von freier Salzsäure und von Essigäther bekommt. Der umdestillirte Aether wird aber nun weder von Kali, noch von Schwefelsäure verändert. Von Kali wird er wohl im ersten Augenblick unklar, aber durch Waschen mit Wasser klärt er sich wieder. Um daraus die letzten Spuren fremder Stoffe zu entfernen, vermischte ihn Liebig mit concentrirter Schwefelsäure, und destillirte ihn davon ab. Er

wurde alsdann mit Wasser gewaschen und nochmals mit Schwefelsäure destillirt, ohne dafs sich dabei Salzsäure bildete, oder die Schwefelsäure sich färbte. In diesem Zustand der Reinheit ist sein spec. Gewicht 1,247 bei +18°, und sein Kochpunkt bei +82°,4. Dabei ist jedoch zu erinnern, dafs er unter Wasser schon siedet, wenn die Temperatur desselben erst +75°$\frac{2}{3}$ ist. Von Kalium wird der Chloräther zersetzt, das Kalium schwillt zu Chlorkalium auf, und entwickelt bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas, und in der Wärme ein Gemenge von Wasserstoffgas und ölbildendem Gas mit Gas von Chloräther. Selbst ein Ueberschufs von Kalium zersetzt den Chloräther nicht vollständig, aber was übrig bleibt, kann anders zusammengesetzt sein. Das bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte Gas brennt mit blauer, nicht leuchtender, das in der Wärme entwickelte mit grüner Flamme. Hinsichtlich des Geruchs und der sonstigen Eigenschaften ist der Chloräther dem flüssigen Chlorkohlenstoff so ähnlich, dafs sie leicht zu verwechseln wären; indessen sind sie bestimmt von einander verschieden, sowohl in der Zusammensetzung als dem spec. Gewicht. Auf Liebig's Veranlassung untersuchte Wöhler nochmals den ölartigen Körper, der bei Einwirkung von ölbildendem Gas auf Antimonsuperchlorid entsteht, und von dem Liebig vermuthete, dafs er vielleicht Chlorkohlenstoff und nicht Chloräther sei; es zeigte sich indessen, dafs er in der That Chloräther ist.

Bei der Analyse des Chloräthers wurde in 3 mit Genauigkeit angestellten Versuchen weniger Wasserstoff erhalten, als er, nach der angenommenen Zusammensetzung aus gleichen Volumen beider Gase, enthalten mufste. Er mufste 4,02 Proc. Wasserstoff

enthalten; es wurde aber nie mehr als 3,67 bis 3,76 erhalten, woraus folgen würde, dafs der Chloräther $= 8 Cl + 8 C + 15 H$, oder auch $C^2 Cl^5 + 3 (H Cl + 2 CH^2)$ wäre, nämlich eine Verbindung von einem weiter unten anzuführenden Chlorkohlenstoff mit 3 At. Chlorwasserstoffäther, in welchem bekanntlich 1 At. Chlorwasserstoff mit 2 At. ölbildendem Gas verbunden ist. Gegen eine solche Zusammensetzung spricht die zuerst von Mitscherlich beobachtete Thatsache, dafs Chloräther und Wasser im Sonnenschein Essigäther und Salzsäure bilden, wogegen aber Liebig einwendet, dafs diefs mit dem Chloräther vor der Reinigung statt finde, und dafs es wohl derselben Portion zuzuschreiben sei, welche bei der Destillation des neugebildeten Chloräthers mit Wasser dieselben Producte bildet; dafs sich aber, bei Liebig's Versuchen, mit gereinigtem Chloräther diese Erscheinung nicht gezeigt habe.

Dieselbe Untersuchung ist auch von Dumas angestellt worden *), aber mit andern Resultaten in Betreff der Zusammensetzung des Chloräthers. Dumas fand, wie Liebig, dafs bei der Bildung von Chloräther über Wasser stets Salzsäure entsteht, und dafs mehr als ein dem ölbildenden Gase gleich grofses Volumen Chlorgas absorbirt werde, woraus er auf eine Bildung von Salzsäure und Chlorkohlenstoff schliefst. Dadurch, dafs er das Chlorgas in kleineren Antheilen nach und nach hinzuliefs, gelangte er dahin, dafs ungeachtet das Chlor zuletzt im Ueberschufs angewendet wurde, sich sein Volumen zu dem des ölbildenden Gases $= 37:36$ verhielt. Als er aber einen Ballon mit trockenem Chlorgas füllte, dieses alsdann verdünnte, und nun das öl-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. p. 185.

bildende Gas hinzuliefs, so geschah nach einer Weile die Vereinigung, und Chloräther condensirte sich auf der Innenseite des Gefäfses. Als der Ballon geöffnet und Luft hineingelassen wurde, entstand kein Rauch, wie hätte geschehen müssen, wenn die Luftfeuchtigkeit Salzsäuregas condensirt hätte. Hieraus schliefst er, dafs keine Bildung von Salzsäure statt gefunden habe, und dafs ihre Bildung bei der Vereinigung der Gase über Wasser Nebensache sei, indem er hinzufügt, dafs, wie es sich auch mit den verschiedenen zufälligen Erscheinungen bei der Bildung des Chloräthers verhalten möge, das sieber sei, dafs derselbe aus gleichen Volumen Chlor und ölbildendem Gas bestehe. Sein Chloräther hatte in Gasform 3,46 spec. Gewicht. Nach der Rechnung mufs er 3,421 haben. Den Siedepunkt desselben fand er bei $+86^{\circ}$ bei $0^{m},76$ Barometerhöhe. Die Analyse, die er damit anstellte, entsprach vollkommen diesen Ansichten. Allerdings wollte der Wasserstoffgehalt bei dem Verbrennungsversuch nicht richtig ausfallen, ungeachtet der Kohlenstoffgehalt genau mit der Rechnung stimmte $=0,246$; allein Dumas fand einen andern Ausweg, nach seiner Erklärung in dem Grade sicher, dafs dadurch der Wasserstoffgehalt dieser Verbindung mit derselben Zuverlässigkeit, wie der Wasserstoff des Wassers, bestimmt werden könne; und dieser bestand darin, die Quantitäten von Wasserstoffgas mit einander zu vergleichen, welche dieselbe Menge Kalium aus Wasser und aus Chloräther entwickelt, wodurch es sich ergab, dafs eine Quantität Kalium, die aus Wasser 27 Maafs Wasserstoffgas entwickelte, aus Chloräther 27 Maafs ölbildendes Gas entwickelte. Hier vor allen erscheint Dumas's Erfahrung von Liebig's abweichend; nach den von letzterem ge-

machten Einwürfen, kann man sich nicht von der Zuverlässigkeit jener analytischen Methode überzeugen. Die Zukunft wird es lehren, wessen Angaben über diesen Gegenstand das meiste Vertrauen verdienen.

Chloral. Liebig's Arbeit beschränkte sich indessen nicht blofs auf diese Analyse; er untersuchte auch mit Ausführlichkeit die Producte, die entstehen, wenn man Chlor auf Alkohol und Aether einwirken läfst *). In einem, absichtlich zu diesem Endzweck von ihm construirten Apparat, worin eine Flüssigkeit leicht vollkommen von einem Gas gesättigt wird, liefs er künstlich abgekühlten wasserfreien Alkohol sich mit Chlorgas vereinigen. Die Flüssigkeit wird dabei zuletzt grün und von Salzsäure rauchend. Zur Austreibung des Salzsäuregases mufs sie dann gelinde erhitzt werden. Dabei geht auch Chlorwasserstoffäther mit, der durch Kälte condensirt werden kann. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit dem Einleiten des Chlors wieder fortgefahren, und diefs mehrere Male wiederholt; zuletzt mufs die Masse, um die Einwirkung des Chlors vollständig zu machen, bei einer Temperatur von ungefähr +70° erhalten werden. Die ganze Operation geht indessen so langsam, dafs 8 Unzen Alkohol 11 bis 13 Wintertage zur Sättigung erforderten. Es geht dabei nichts anderes vom Alkohol weg, als Chlorwasserstoffäther und Salzsäure; die Masse wird mehr und mehr consistenter, und bildet nach dem Erkalten eine syrupdicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen zu einer rein weifsen und weichen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese besteht nun aus einem neuen Körper, den Liebig, weil er aus Chlor

*) Annalen der Pharmacie, I. 189.

und Alkohol gebildet wird, *Chloral* nennt, verbunden mit Wasser und feucht von etwas unzersetztem, mit Salzsäure gesättigten Alkohol. Um es davon zu reinigen, wird das Chloral geschmolzen und dann in einer Flasche mit dem 4- bis 6fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure durch starkes Zusammenschütteln vermischt; alsdann wird die Masse an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen, wobei sich das Chloral als ein klares, farbloses Liquidum über der Schwefelsäure ansammelt. Dasselbe Verfahren wiederholt man noch mehrere Male mit neuen Antheilen Schwefelsäure, um die letzten Spuren von Alkohol und Salzsäure zu entfernen, und destillirt dann das Chloral mit etwas Kalkerde, die man sich durch starkes Ausglühen von fein vertheiltem Kalkhydrat bereitet hat. Das Chloral wird nun rein erhalten.

Bei dieser Operation ist es nothwendig, zu beachten, dafs die Schwefelsäure kein überschüssiges Wasser enthalte, und dafs während der Arbeit keine Feuchtigkeit hinzukomme; denn hat man eine wäfsrige Säure, und nimmt nicht sogleich das Chloral davon ab, so erstarrt es zu einer weifsen, festen Masse, die alle früheren Eigenschaften verloren hat, und von der weiter unten die Rede sein wird.

Das Chloral hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches auf Papier schnell verschwindende Fettflecken macht. Sein spec. Gewicht ist 1,502 bei +18°. Es siedet bei +94° und destillirt unverändert über. Es hat einen durchdringenden, eigenthümlichen, die Augen zum Thränen reizenden Geruch, aber keinen Geschmack. In Wasser, besonders in warmem, löst es sich leicht und in Menge ohne Rückstand auf. Die Lösung besitzt den Geruch des Chlorals, schmeckt

nicht, reagirt nicht sauer und fällt nicht das salpetersaure Silber. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die Auflösung des letzteren ist schön purpurfarben.

Von Alkali wird das Chloral auf eine merkwürdige Weise zersetzt, und von einer geringen Menge Wassers, womit man es in Berührung läfst, auf eine ganz eigenthümliche Weise verändert, wovon weiter unten.

Seine Analyse war ein schwieriges Problem, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, zu wissen, wann man es absolut rein hat. Die Mittelzahl von 6 Analysen gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	18,099	9	18,37
Chlor	70,242	12	70,09
Sauerstoff	11,659	4	11,54.

Seine Formel wäre $C^9 Cl^{12} O^4$. Wollte man es sich aus binären Verbindungen zusammengesetzt denken, so wäre die Formel $C^5 O^4 + 4 C Cl^3$, d. h. eine Verbindung von 1 At. Krokonsäure mit 4 At. von einem Chlorkohlenstoff, welcher auf 2 Atome Kohle 3 Atome Chlor enthält.

Chloral und Wasser. Wird das Chloral mit ein wenig Wasser vermischt, so verbindet es sich damit unter Erwärmung, und das Gemisch erstarrt zu einer Zusammenhäufung von Krystallen, die noch nichts Anderes sind, als Chloral mit Krystallwasser. Kommt noch etwas mehr Wasser hinzu, so verwandelt sich Alles in Kurzem in eine weifse, nicht krystallinische Masse. Frisch bereitetes Chloral erleidet diese Veränderung weniger schnell, als ein älteres. Die erhaltene weifse Masse wird mit kochendem Wasser gewaschen, um sie von etwa noch anhängendem Chloral zu befreien, und getrocknet. Sie

ist nun ein weifses Pulver, welches einen schwachen Aethergeruch besitzt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in kochendem, welches aber davon sauer wird; es ist unlöslich sowohl in kaltem als kochendem Alkohol und Aether. Von Salpetersäure wird es zerstört. Für sich destillirt, wird es in einen dickflüssigen, dem Chloral ähnlichen Körper verwandelt, der sich aber nach einiger Zeit wieder in dieselbe feste, weifse Substanz verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und davon abdestillirt, bildet sich dasselbe liquide Chloral, welches bald wieder zu der weifsen Substanz erstarrt. Sie scheint eine Verbindung von Chloral mit Sauerstoff und Wasserstoff zu sein, letztere in dem Verhältnifs, worin sie 2 Atome Wasser bilden, $= C^9 Cl^{12} O^4 + 2\dot{H}$. Die Analyse stimmt damit ziemlich überein; da aber der Wasserstoffgehalt nicht ganz $\frac{2}{3}$ Procent beträgt, so verursacht eine geringe Menge fremder Feuchtigkeit eine bedeutende Abweichung von der berechneten Quantität. Es kann auch aus $C^3 H^2 Cl^4 O^2$ zusammengesetzt betrachtet werden.

Chloral und kaustisches Alkali. Das Chloral vereinigt sich unter Wärmeentwickelung mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden; es wird dabei ein ölartiger Körper abgeschieden, und das Alkali verwandelt sich theils in Chlorür, theils in ameisensaures Salz. Der abgeschiedene ölartige Körper ist ein neuer Chlorkohlenstoff, welcher, nach Liebig's Analyse, aus 2 At. Kohlenstoff und 5 At. Chlor besteht, $= C^2 Cl^5$, was 12,13 Kohlenstoff und 87,87 Chlor beträgt. Bei dieser Zersetzung nimmt die Base $\frac{1}{5}$ vom Chlor auf, und die Ameisensäure sättigt $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Basis, als die in Chlorür verwandelte, auf welche Weise die Be-

standtheile des Chlorals gerade aufgehen, in der Art, dafs von 1 At. Chloral 2 At. von dem neuen Chlorkohlenstoff gebildet werden.

Neuer Chlorkohlenstoff.

Um diesen Chlorkohlenstoff zu bereiten, vermischt man Chloral mit kaustischer Lauge oder mit Kalkhydrat und Wasser, und destillirt; der Chlorkohlenstoff geht mit dem Wasser über. Man erhält ihn auch, wenn sehr verdünnter Weingeist, mit chlorigsaurem Kalk vermischt (z. B. 3 Pfund Wasser, 1 Pfund chlorigsaurer Kalk und 2 bis 3 Unzen Alkohol), destillirt wird, und zwar, wegen des starken Aufschäumens, in einer geräumigen Retorte. Endlich erhält man ihn auch, wenn schwerer Salzäther in Alkohol gelöst und kaustisches Kali hinzugesetzt wird, worauf Wasser den Chlorkohlenstoff ausfällt.

Der erhaltene Chlorkohlenstoff wird mit 8 Mal so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, und im Wasserbade in eine trockene Vorlage davon abdestillirt. Er ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, welche ganz denselben Geschmack und Geruch wie der Chloräther besitzt, worin sie, wie wir sehen, enthalten ist. Sein spec. Gewicht ist 1,480 bei $+18°$, und sein Siedepunkt $60°,8$; unter Wasser ist er bei $+57°,3$. Er läfst sich nicht entzünden. Dadurch ist er leicht vom Chloräther zu unterscheiden, der mit einer grofsen und leuchtenden Flamme verbrennt. Dafs er keinen Wasserstoff enthält, findet man leicht daraus, dafs er, in Gasform über ein basisches Oxyd, z. B. Baryt- oder Kalkerde, geleitet, Chlorbarium, ein kohlensaures Salz und abgesetzte Kohle bildet, ohne dafs eine brennbare Gasart oder Wasser entsteht.

Schwerer Chloräther.

Im Zusammenhang mit diesen Forschungen hat Liebig auch die Natur des schweren Chloräthers oder der ölartigen Flüssigkeit, die durch Destillation

von Alkohol mit Salzsäure und Braunstein gebildet wird, untersucht. Am besten erhält man ihn nach Liebig, wenn man in der Kälte Alkohol mit Chlor sättigt, die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wassers vermischt und, ohne die niederfallenden Oeltropfen abzuscheiden, das Gemisch über Braunstein destillirt. Es erhitzt sich mit dem Braunstein leicht so stark, daſs es sich entzünden und in der Retorte eine Explosion entstehen kann; man muſs darum das Gemisch künstlich abkühlen, oder von Zeit zu Zeit kaltes Wasser zugieſsen. Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, die so viel Essigäther enthält, daſs er sich vermittelst Chlorcalcium abscheiden läſst. Dann kommt der schwere Chloräther, und zu Ende der Operation erscheinen im Gewölbe der Retorte Krystalle von festem Chlorkohlenstoff. Liebig hat den schweren Chloräther nicht analysirt; er scheint ihn als ein Gemenge von mehreren Körpern zu betrachten. Sein spec. Gewicht ist 1,227 bei $+18°$; er siedet erst bei $+112°$, aber der Siedepunkt scheint veränderlich zu sein. Es ist bereits angeführt, daſs er, in Alkohol aufgelöst und mit Kali versetzt, in den eben beschriebenen Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Vermischt man ihn in einer Retorte mit trockenem Kalihydrat, so erhitzt er sich damit, geräth in heftiges Kochen, und es destillirt ein anderer ölartiger Körper über. Das specifische Gewicht dieses letzteren ist 1,074 bei $+18°$, und sein Siedepunkt $+104°$. — Auch durch Sättigung von Aether mit Chlor, eine übrigens ganz schwierige Operation, wegen der leicht eintretenden Entzündung der Chlorblasen im Aether, welcher selbst bei $-10°$ nicht vorgebeugt werden konnte, wird ein ölähnlicher Körper erhalten, von eigenem aromatischen Geruch, ähnlich dem vom festen Chlor-

kohlenstoff. Dieser Körper wird weder von Wasser, noch Kalilauge, und sehr unbedeutend von concentrirter Schwefelsäure, wenn er damit destillirt wird, verändert. Wird er in mit kaustischem Kali versetztem Alkohol aufgelöst, so entsteht viel Chlorkalium, welches niederfällt, und mischt man alsdann Wasser hinzu, so scheidet sich ein anderer ölartiger Körper ab, den Liebig für eine neue Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff hält. Sein spec. Gewicht ist 1,611, sein Siedepunkt +139°. — Ueber diese Körper hat Liebig keine analytischen Untersuchungen angestellt, weil er erfuhr, daſs Dumas mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei, und er dadurch zuvorzukommen oder zuvorgekommen zu werden vermeiden wollte.

Sauerstoffäther.

Liebig*) hat auch den Sauerstoffäther untersucht. Er fand, daſs die seither dafür gehaltenen Körper entweder Essigäther, oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, oder Gemenge von beiden sind, wie Gay-Lussac schon längst gezeigt hatte. Der Körper, welcher mit Kali braun wird, ist nicht Aether, sondern eine besondere, übelriechende, flüchtige, in Wasser nicht lösliche Substanz, die man in dem Wasser findet, womit man Aether oder Weinöl abscheidet (vgl. Jahresb. 1825, p. 211.).

Aethersalze.

Im Jahresb. 1830, p. 162., erwähnte ich einer eigenen Art von Platinsalzen, die auch mit Iridium erhalten werden, und die sich durch ihre Entzündlichkeit und Brennbarkeit auszeichnen. Diese Salze sind auch von Zeise**) beobachtet worden, der sich aber nicht mit der bloſsen Beobachtung ihrer Existenz begnügte, sondern der auch ihre höchst

---

*) Annalen der Pharmacie, I. 185.

**) Poggend. Annal. XXI. 497 u. 592.

merkwürdige Zusammensetzung ausmittelte. Nach seiner Untersuchung bestehen sie aus demselben Kohlenwasserstoff, welcher in den Aetherarten und im Weinöl enthalten ist, verbunden mit Platin- oder Iridium-Chlorür. Ich werde in der Kürze die Hauptresultate seiner Untersuchung anführen.

Platinchlorür-Aether. Platinchlorid wird in Alkohol aufgelöst, dieser abdestillirt und der Rückstand so lange mit Salmiak versetzt, als noch ein Niederschlag von unzersetztem Chlorid gebildet wird. Der Niederschlag wird abgeschieden, und alsdann noch mehr Salmiak hinzugesetzt, um mit dem in der Lösung befindlichen Aethersalz ein Doppelsalz zu bilden. Durch Verdunstung bei gelinder Wärme wird dieses Salz zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle herausgenommen, von der Mutterlauge befreit, wieder in Wasser gelöst, und der Salmiak daraus durch vorsichtiges Hinzutropfen einer concentrirten Lösung von neutralem Platinchlorid niedergeschlagen. Die übrigbleibende Lösung des reinen Aethersalzes wird im luftleeren Raum abgedampft, zuerst über Schwefelsäure, und dann über trocknem Kalihydrat. Das Salz trocknet zu einer honiggelben, nicht krystallinischen, gummiähnlichen Masse ein, die vor dem Lichte geschützt werden mufs, weil sie darin zuerst grün, dann schwarz wird. Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz Salzsäure, Kohlenwasserstoffgas und mit Kohle gemengtes Platin. In der Luft wird das Salz feucht, in Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung trübt sich allmählig unter Bildung eines braunen Niederschlags. Beim Kochen gibt sie dieselben Producte, wie bei der trocknen Destillation. Enthält die Lösung freie Salzsäure, so zersetzt sie sich durch Kochen unbedeutend oder gar nicht. Wird die Lösung mit salpetersaurem Sil-

beroxyd in geringem Ueberschufs vermischt und zugleich filtrirt, so bekommt man den ganzen Chlorgehalt des Salzes als Chlorsilber auf das Filtrum; aber die filtrirte Lösung trübt sich bald und setzt einen starken, schwarzen Niederschlag ab. Auch in Alkohol ist das Aethersalz löslich, aber weniger als vor seiner Reinigung. Beim Eintrocknen auf Glas oder Porzellan hinterläfst diese Lösung einen spiegelnden, metallischen Ueberzug, der sich leicht festbrennen läfst. Nach meiner Erfahrung wird er besonders schön vom Iridiumsalz. Dieses Salz besteht aus $PtCl + C^4H^4$. (Ich gebe dieser Schreibart der Formel für das Kohlenwasserstoff, oder richtiger das Weinöl, den Vorzug, weil sie wahrscheinlich sein Atomgewicht ausdrückt, während dagegen $4CH$ 4 Atome ölbildendes Gas bezeichnet.)

Dieses Salz bildet Doppelsalze. Zeise hat die Doppelsalze desselben mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium untersucht. Das erstere und das letztere krystallisiren leicht in blafsgelben Krystallen. Das Natriumsalz krystallisirt nicht. Sie bestehen aus 1 At. gewöhnlichem Doppelsalz und 1 At. Aethersalz, z. B. aus

$$(KCl + PtCl) + (PtCl + C^4H^4),$$

so dafs das alkalische Salz mit doppelt so viel Metallchlorür, wie in dem ätherfreien Doppelsalz, verbunden ist. Das krystallisirte Kalium- und Ammonium-Salz enthalten jedes 2 At. Krystallwasser. Es ist bemerkenswerth, dafs aus dem Ammoniak-Aethersalz Ammoniak ein basisches Aethersalz fällt, welches pulverförmig gelb ist, in der Luft leicht schwarz wird, und sowohl in Wasser als Alkohol etwas löslich ist. Es besteht aus $(PtCl + NH^3) + (PtCl + C^4H^4)$, d. h. aus 1 At. basischem Salz, verbunden mit 1 At. neutralem Aethersalz.

Was aber noch mehr überrascht, ist, dafs selbst Platinoxydul und metallisches Platin mit $C^4 H^4$, oder dem Weinöl, analoge Verbindungen eingehen. Zeise digerirte die Lösung von Platinchlorür-Aether mit reiner Talkerde, wodurch sich Chlormagnesium auflöste u. Platinoxydul-Aether niedergeschlagen wurde, welcher sich vermittelst verdünnter Salpetersäure leicht von der überschüssigen Talkerde trennen liefs. Auch kaustisches Kali schlägt dieselbe Verbindung nieder, aber gemengt mit etwas metallischem Platin. Man trocknet das gefällte Oxyd im luftleeren Raum über Schwefelsäure, weil es schon bei gelindem Erhitzen mit Heftigkeit explodirt.

Wird in die Auflösung des Platinchlorür-Aethers metallisches Kupfer gestellt, so löst sich dieses auf, und das Platin schlägt sich als ein schwarzes Pulver nieder, welches im trocknen Zustand beim Erhitzen mit einer Art Explosion verbrennt, gleich dem mit Wasserstoff verbundenen Platin.

Nachdem sich nun auf diese Weise die Erfahrung von den mannigfaltigen Verbindungen des Weinöls befestigt hat, wird es nothwendig, diesem Körper einen bestimmteren Namen zu geben. In der schwedischen und germanischen Nomenclatur ist das bereits gebräuchliche Wort Weinöl ziemlich passend; indessen möchte ich doch dafür den Namen Aetherin vorziehen.

Producte von der trocknen Destillation. Essiggeist.

Bei den p. 153. angeführten Versuchen über das Verhalten des Bleizuckers in der Wärme, hat Matteucci *) auch die Producte von der trocknen Destillation des Bleizuckers untersucht. Nachdem das Wasser mit einem Antheil Essigsäure weggegangen ist, erhält man bei weiterem Erhitzen Kohlensäure-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVI. 429.

gas und Brenzessiggeist. Letzteren analysirte er und fand ihn zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	59,860	At.	5
Wasserstoff	6,404	—	6
Sauerstoff	33,736	—	2.

Diese Zahlen weichen von denen von Macaire und F. Marcet (Jahresb. 1826, p. 258.) erhaltenen bedeutend ab. Er fand aufserdem, dafs diese Flüssigkeit die Eigenschaft habe, aus der Luft sehr schnell Sauerstoff zu absorbiren, wobei er in Folge der Abscheidung eines ölartigen Körpers milchig werde und sich Essigsäure bilde. Derselbe ölartige Körper wird daraus sowohl durch Chlor, als durch Kalium abgeschieden. Er färbt sich in der Luft grün und hat einen aromatischen Geruch. Bei Anwendung von Chlor findet man in der Flüssigkeit Essigsäure und Salzsäure, ohne dafs sich der ölartige Körper mit Chlor verbindet. Bei Anwendung von Kalium findet man in der Flüssigkeit essigsaures Kali.

Hinsichtlich des Resultats dieser Versuche ist der bemerkenswerthe Umstand eingetroffen, dafs Dumas *) anführt, dafs er diese Analyse wiederholt habe, und dafs Matteucci's Versuche nichts zu wünschen übrig lassen; ohne dafs aber Dumas Details von seinen Versuchen mittheilt. Liebig **) dagegen äufsert, dafs jedes Wort von Matteucci's Angaben Irrthum sei. Liebig hat sein Urtheil mit den Details seiner Versuche belegt, von denen ich nun berichten will.

Der

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 203.

**) Annalen der Pharmacie, I. 225.

Der Spiritus pyroaceticus, so wie er durch trockne Destillation von wasserfreiem Bleizucker erhalten wird, ist ein wenig gefärbtes Liquidum, welches sauer reagirt und sehr flüchtig ist. Er enthält ein ihm hartnäckig anhängendes Brandöl und Essigsäure. Von diesen wird er durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Wassers und Abdestilliren von demselben befreit, indem man diefs so oft wiederholt, als man bemerkt, dafs er auf dem in der Retorte zurückbleibenden Wasser Oel zurückläfst. Alsdann hat man ihn noch vom Wasser zu befreien. Diefs geschieht auf die Weise, dafs man ihn in eine, mit kleinen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums vollgefüllte, Flasche giefst, ihn damit mehrere Tage lang in Berührung läfst, dann in eine Retorte auf eine neue Portion Chlorcalcium giefst und im Wasserbade davon abdestillirt. Er bildet nun eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der weder dem von Alkohol noch von Aether gleicht, aber an den des Essigäthers erinnert. Sein Geschmack ist brennend und schwer zu beschreiben. Sein spec. Gewicht ist 0,7921 bei +18°, und sein unveränderlicher Siedepunkt +55°,6. Er brennt mit klarer, leuchtender Flamme. In halb damit angefüllten Gefäfsen wird er nicht von der Luft verändert; mit Wasser, Alkohol und Aether läfst er sich nach allen Verhältnissen vermischen. Von Alkali wird er nicht verändert. Kalihydrat in hinreichender Menge zugesetzt, scheidet ihn aus Wasser ab. Da er weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch im Kochen von Alkali zersetzt wird, so benutzt man mit Vortheil diesen Umstand, um ihn bei dem ersten Umdestilliren von anhängender Essigsäure zu befreien. Am meisten gleicht dieser Körper dem Alkohol, von dem er sich jedoch da-

durch unterscheidet, dafs er mehrere Salze, welche von letzterem aufgelöst werden, nicht auflöst, wie z. B. Chlorkalium und Kalihydrat, worin er dem Aether gleicht. Mit Schwefelsäure gibt er zwar keinen Aether, erhitzt sich aber damit und bildet eine gewisse Menge einer Säure, welche nicht die Barytsalze fällt. Liebig läfst es unentschieden, ob sie Weinschwefelsäure sei. Die Analyse gab für den Essiggeist folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,488	3	62,52
Wasserstoff	10,470	6	10,27
Sauerstoff	27,041	1	27,21.

Vielleicht mufs man diesen Körper zusammengesetzt betrachten aus 1 At. wasserhaltiger Essigsäure und 2 At. Weinöl oder Aetherin

$$=(C^4H^6O^3+H^2O)+2(C^4H^8),$$

indem man die Anzahl der einfachen Atome vervierfacht; diefs läfst sich aber auf noch mehrerlei andere Weise variiren, z. B. 1 At. gewöhnlicher Aether und ein At. essigsaures Aetherin (sit venia verbo) etc.

Wird der Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk destillirt, so bildet sich kohlensaurer Kalk und derselbe Chlorkohlenstoff, den bei gleicher Behandlung der Alkohol gibt.

Der Essiggeist absorbirt in Menge Chlorgas, ohne sich zu trüben. Enthält er Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab. Läfst man ihn sich allmählig mit Chlor sättigen, indem man ihn zuletzt bei ungefähr +50° erhält, so entweicht Salzsäuregas, und es bleibt ein öläbnlicher Körper zurück, aus welchem Wasser nur ein wenig Salzsäure auszieht. Der Geruch dieses Körpers ist nicht unähnlich demdes Chloräthers, aber so durch-

dringend, dafs er die Augen zum Thränen reizt und fast alle Besinnung benimmt. Sein spec. Gewicht ist 1,331, und er enthält 52,6 Chlor, 28,0 Kohlenstoff, 2,8 Wasserstoff, 16,6 Sauerstoff. Liebig legt jedoch auf diese Analyse keinen andern Werth, als dafs sie den Chlorgehalt des ölartigen Körpers bestimmt beweist, welchen Matteucci eben so bestimmt leugnet.

Paraffin, Naphtalin und Eupion.

Reichenbach *) hat die im vorigen Jahresbericht, p. 305., angeführten interessanten Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation fortgesetzt. Der von ihm entdeckte neue, krystallisirte Stoff, das Paraffin, ist von Jules Gay-Lussac unter Liebig's Anleitung und mit dessen Apparat analysirt worden, woraus hervorging, dafs es aus CH besteht und eine polymerische Modification der Zusammensetzungsart des ölbildenden Gases ist. Es ist auch im Oleum cerae gefunden worden, worin schon früher Fromherz Margarinsäure zu finden glaubte.

In Betreff des Naphtalin's hat Reichenbach nachzuweisen gesucht, dafs es ein Product der Einwirkung einer höheren Temperatur sei, und sich bei der trocknen Destillation nur dann bilde, wenn die Dämpfe an einer Stelle mit einem bis zum Glühen oder nahe zum Glühen erhitzten Körper in Berührung kommen. Es bildet sich dagegen in Menge, wenn die Destillationsproducte durch glühende Röhren geleitet werden, und er hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs der krystallinische Körper, der beim langsamen Hindurchleiten von Alkohol- oder Aetherdämpfen durch glühende Röhren entsteht, ebenfalls Naphtalin sei. Er fand dasselbe auch im Kien-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 177., II. 129.

rufs, und hält es für wahrscheinlich, dafs in
Fällen, wo aus dergleichen flüchtigen Körpern,
Mitwirkung von Sauerstoff, durch Hitze ein K
absatz statt findet, zugleich auch Naphtalin ge
werde.

Das Naphtalin ist, unter Liebig's Le
von Oppermann *) analysirt worden, nach
cher Analyse es aus 94,69 Kohlenstoff und
Wasserstoff besteht. Diefs entspricht

$$C^3 H^2 \ (C = 94{,}84 \text{ und } H = 5{,}16).$$

Faraday hatte nahe dieselbe Zusammensetzun
funden, nämlich $C = 93{,}75$ und $H = 6{,}25$; allein
unbedeutend diese Abweichung ist, so hat sie
auf die Zusammensetzung der Naphtalinschwefel
und deren Salze einen wesentlichen Einflufs,
besonders bei dem Barytsalz bemerklich ist.
wäre daher zu wünschen, dafs auch die Zusam
setzung der Naphtalinschwefelsäure mit gleicher
nauigkeit von Neuem untersucht würde.

Die Bildung des Naphtalins betreffend, so
Brocke **) bemerkt, dafs es in grofser M
aus Steinkohlentheer erhalten werden kann, w
derselbe mit Wasser, chlorigsaurem Kalk und Sc
felsäure vermischt und destillirt wird. Bro
machte diese Beobachtung ganz zufällig an de
einem offenen Gefäfse befindlichen Gemenge, w
das gebildete Naphtalin in solcher Menge mit
Wasser abdunstete, dafs nicht allein die Ränder
Kessels, sondern überhaupt Alles im Laborato
mit einem Schnee davon bedeckt wurde. Bu
ner bestimmte, dafs diese Krystallschuppen N
talin waren.

---

*) Geiger's und Liebig's Magaz. XXXV. 135.
**) Buchner's Repert. XXXVIII. 268.

Reichenbach hat ferner gezeigt, dafs die ölartige Substanz, welche nebst dem Paraffin bei der trocknen Destillation erhalten wird, ein eben so wohl characterisirter und unveränderlicher Körper ist, wie dieses. Er hat ihm den Namen Eupion gegeben (von *ευ*, gut, rein, und *πιων* Fett).

Das Eupion bildet sich mit dem Paraffin, und hängt ihm hartnäckig an. Wie dieses, wird es von Alkohol schwerer und in geringerer Menge aufgelöst als das Brandöl. Nach einer Privatmittheilung von Reichenbach erhält man es am leichtesten und in der gröfsten Menge aus dem theerartigen Product, welches man bei der trocknen Destillation von Rüböl gewinnt, das zuerst Margarinsäure, dann Eupion und zuletzt Paraffin gibt, am meisten jedoch Eupion. Es wird ferner aus allen Arten, durch trockne Destillation gebildeten Theers, sei es von Holz oder von Thierstoffen, gewonnen. Die Darstellungsweise aus solchem Theer ist folgende:

Man rührt das dicke Brandöl mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure an, und erwärmt das Gemische gelinde, wobei der gröfste Theil des eigentlichen Brandöls unter Schwärzung der Säure zerstört wird, und Eupion und Paraffin obenauf schwimmen. Man scheidet sie ab, vermischt sie nochmals mit einem gleichen Gewicht concentrirter Salpetersäure, und setzt $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der Säure Salpeter hinzu, dessen Salpetersäure den gröfsten Theil des noch unzersetzt gebliebenen Brandöls zerstört. Von diesem Gemische werden $\frac{3}{4}$ des Oels abdestillirt, wobei das Eupion allein übergeht, und ein Gemische von Eupion und Paraffin auf der Säure zurückbleibt. Das Uebergegangene mufs nun noch zu wiederholten Malen abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt werden, so lange

als sich diese dadurch noch färbt. Sobald
nicht mehr geschieht, destillirt man es mit W
und befreit es allein, im luftleeren Raum,
Schwefelsäure vom Wasser. Eine Probe seiner
heit ist, dafs Kalium darin erhitzt und sogar
gekocht werden kann, ohne dafs das Metall
metallisches Ansehen verliert. Ist es nicht
rein, so bildet das Kalium weifse Flocken;
man aber alsdann mit dem Zusetzen von Ka
fort, so lange als dieses noch braune Flocken
det, so bekommt man das Eupion zuletzt voll
men rein.

Es hat folgende Eigenschaften: Es ist eine
lose, wasserklare, geruch- und geschmacklose
sigkeit; wie ein flüchtiges Oel, macht es die
ungeschmeidig; es ist dünnflüssig, von 0,74
Gewicht, ist Nichtleiter der Electricität, bleibt
bei —20° flüssig, siedet bei +169°, destillirt
Veränderung und ohne Rückstand über, und h
die merkwürdige Eigenschaft, sich von +19
+169°, oder seinem Siedepunkt, gerade um ¼
nes Volums bei +19° auszudehnen. Auf Pa
macht es einen Fettflecken, der durch Abdun
völlig verschwindet. Für sich ist es schwer zu
zünden, aber mittelst eines Dochtes brennt es
klarer Flamme, wie ölbildendes Gas, ohne R
und Rufs. In der Luft bleibt es unverändert.
Hülfe der Wärme löst es Schwefel, Phosphor
Selen auf, die sich beim Erkalten wieder aus
den; der Schwefel krystallisirt. Die Auflösung
Schwefels in Eupion schwärzt metallisches Si
Es löst Chlorgas mit grüngelber Farbe auf, das
läfst sich aber wieder austreiben. Es vermischt
mit Brom, welches sich wieder unverändert da
abdestilliren läfst. Enthält das Eupion Brandöl,

können beim Abdestilliren des Broms Explosionen entstehen. Jod löst sich in der Kälte mit violetter Farbe darin auf. Wird es in der Wärme damit gesättigt, so scheidet sich das Jod beim Erkalten wieder ab.

In Wasser ist das Eupion ganz unlöslich. Wasserfreier Alkohol löst bei +18° 33 Theile Eupion auf, wovon sich ein großer Theil wieder niederschlägt, wenn die Auflösung bis +8° abgekühlt wird. Mit heißem Alkohol läßt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein Wassergehalt im Alkohol verringert beträchtlich sein Auflösungsvermögen. Reiner Aether löst sein 5faches Gewicht Eupion auf; enthält er Wasser, so scheidet sich dieses ab und das Gemische trübt sich. Schwefelkohlenstoff, fette und flüchtige Oele vermischen sich mit dem Eupion. Säuren und Alkalien, selbst im concentrirtesten und kochenden Zustande, wirken nicht darauf. Stark oxydirende Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure, zweifach chromsaures Kali, leicht reducirbare Metalloxyde, sind ebenfalls ohne alle Einwirkung. Mit Harz, Fett, Campher, Naphtalin vereinigt es sich. Es löst Cautschuck auf, läßt dasselbe aber spröde zurück. Reichenbach glaubt, daß sich das Eupion zu ziemlich billigem Preis werde darstellen und als das ausgesuchteste aller Lampenöle werde anwenden lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, daß man von diesem Körper noch mehrere andere wichtige Anwendungen wird machen können. Sein ungewöhnliches Ausdehnungsvermögen beim Erwärmen, was fast dem des Aethers nahe kommt, wird es gewiß zu einer der geeignetsten Flüssigkeiten für die Thermometer machen, zumal da auch sein Siedepunkt so hoch ist. Vermöge seiner Unveränderlichkeit durch alle Reagentien, wird

es den Chemikern ein Lösungsmittel werden, welches Eigenschaften besitzt, die man früher vermiſste; ein Lösungsmittel, anwendbar bei etwas hoher Temperatur, anwendbar, um aus Wasser die darin enthaltenen Substanzen auszuziehen, die sich auf anderem Wege weniger sicher abscheiden lassen, z. B. freies Chlor, Brom, Jod, Aether, Alkohol, fette Oele, Harze, Campher, von denen sich alsdann das Eupion, theils vermöge der ungleichen Flüchtigkeit, theils durch Einwirkung von Reagentien, die alle das Eupion unverändert lassen, trennen läſst. Der Gebrauch desselben wird ohne Zweifel noch mehrere und vielleicht wichtigere Anwendungen davon kennen lehren. Ich führte diese nur an, um die Chemiker auf seine Anwendbarkeit aufmerksam zu machen und seinen Gebrauch zu veranlassen.

Ich will bei dieser Gelegenheit an die von Brewster in den Höhlungen von Topasen gefundene Flüssigkeit erinnern (Jahresb. 1825, p. 165.), die ein so groſses Ausdehnungsvermögen besaſs, flüchtig war und vielleicht ein dem Eupion analoger Körper sein könnte.

Analysen von Pflanzentheilen.

Es sind folgende Analysen von Pflanzentheilen angestellt worden: Radix Orelha d'Onca von Bley[1]); Radix Arnicae montanae von Weiſsenburger[2]); Radix Columbo von Buchner[3]); Radix Berberidis vulgar. von Buchner und Herberger[4]); sie fanden darin einen gelben, extractartigen, in Wasser und Alkohol löslichen, durch Gerbstoff fällbaren Farbstoff, den sie Berberin nennen. Rad. Asari europaei von Gräger[5]); Rad. rhei und R. lapahi

---

1) Trommdorff's Journ. XXII. II. 220. 2) Geiger's Magazin, XLIII. 178. 3) Repert. XXXVII. 318. 4) A. a. O. XXXVI. 34. 5) Pharm. Centralblatt, II. 333.

acuti (Rum. aquat.) von Buchner und Herberger [1]); die weifsen Rüben von Pelouze [2]), welcher in den besten Arten 10 Proc. Rohrzucker fand, ohne Spur von Trauben- oder Mannazucker; die Rinde der Granatbaumwurzel v. Latour de Trie [3]) und von Cenedrella [4]); die Eichenrinde von Gerber [5]); Cortex adstringens brasiliensis von Brandes [6]) und von v. Holger [7]); Cort. Sipopira von Bley [8]); Cort. Jutemae brasiliensis von Demselben [9]); Scrophularia nodosa von Grandoni [10]); die Frucht von Magnifera indica L. (graine de Mango) von Avequin [11]); die Beeren von Laurus persica (L'avocatier) von Demselben [12]); die Wachholderbeeren von Niccolet [13]); Fructus Cassiae von Trommsdorff [14]); das Opium von Biltz [15]) (siehe oben p. 279.); Styrax liquida (baume de copalme) von Bonastre [16]); der Saft von Agave americana von Buchner [17]); der Milchsaft von Euphorbia helioscopia von Ohlenschläger [18]).

---

1) Buchner's Repert. XXXVIII. 337. 2) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 409. 3) Journ. de Pharm. XVII. 503, 601. 4) Pharm. Centralblatt, III. 65. 5) Brandes's Archiv, XXXVIII. 272. 6) A. a. O. XXXVI. 90. 7) Geiger's Magazin, XLIII. 160. 8) Trommsdorff's Journ. XXIII. 62, 9) A. a. O. XXII. 2. 201. 10) Pharm. Centralblatt, II. 446. 11) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 20. 12) Journ. de Chim. med. VII. 467. 13) Journal de Pharm. XVII. 310. 14) Dess. Journal XXXIII. 1. 7. 15) A. a. O. p. 245. 16) Journ. de Pharm. XVII. 338. 17) Dess. Repert. XXXVII. 218. 18) Kastner's Archiv für Chem. u. Meteorolog. IV. 237.

Thierchemie.

Untersuchungen über das Blut.

Eine ganz schöne Arbeit über die Analyse des Blutes ist von Lecanu *) ausgeführt worden, und hat die Preismedaille der französischen Akademie der Medicin gewonnen. In Lecanu's Untersuchung ist ein von dem gewöhnlichen etwas verschiedener Gang befolgt worden, wodurch Resultate erhalten wurden, die von den früher gefundenen etwas abweichend sind. Das von einem gesunden und starken Mann gelassene Blut wurde so lange mit neuen Antheilen Alkohols vermischt, als sich die Flüssigkeit trübte, worauf die Auflösung von dem Niederschlag abfiltrirt, dieser ausgepreſst und alsdann mit Alkohol ausgekocht wurde. Die erhaltene spirituöse Flüssigkeit war rosenroth. Der Alkokol wurde im Wasserbade abgedunstet, wobei ein Fleischbrüh-Geruch bemerklich wurde; zuletzt trübte sich die Auflösung von Fett, welches abgeschieden wurde. Sie ward zuletzt eingetrocknet und der Rückstand mit Aether behandelt.

A. Die Lösung in Aether war klar hellgelb. Sie enthielt zweierlei Fett, wovon das eine krystallisirbar, das andere mehr ölartig war. Nach Verdunstung des Aethers lieſsen sich beide dadurch von einander scheiden, daſs das liquide in kaltem Alkohol leichtlöslich war und das feste Fett zurückblieb. Letzteres wurde nachher in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es in weiſsen, perlmutter-

*) Annales de Ch. et de Ph. XLVIII. 308. Journ. de Pharm. XVII. 485. 545.

glänzenden Blättchen krystallisirte. Es hat viele Aehnlichkeit mit dem blättrigen Hirnfett, wird aber beim Schmelzen nicht braun, wie dieses, und schmilzt erst bei + 150°. Im Uebrigen zeigt es das Verhalten des Hirnfettes; wie dieses, ist es in Alkohol und Aether löslich, es verseift sich nicht, und hinterläfst beim Verbrennen eine Kohle, die freie Phosphorsäure enthält. Ohne Zweifel spielt diese fette Substanz eine grofse Rolle in der thierischen Oekonomie. Das liquide Fett war gelb, dick wie Terpenthin, von scharfem, anhaltendem Geschmack und fadem Geruch. Es reagirte nicht sauer, war in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether. Seine Menge war nur gering. Es liefs sich verseifen und in Oelsäure und Margarinsäure verwandeln. Bei der Destillation gab es Ammoniak, und hinterliefs eine Kohle, die nicht auf Lackmuspapier reagirte. Es ist zu bedauern, dafs Lecanu, wie es scheint, die neueren Versuche über das Hirnfett unbekannt waren, indem eine detaillirte Vergleichung mit diesen den Werth seiner Untersuchung bedeutend erhöht haben würde. Sonderbarerweise fand er im Menschenblut kein verseiftes Fett. Das Fett, welches aus Faserstoff von Ochsenblut durch Aether ausgezogen wird, fand ich verseift und phosphorfrei *). Es bleibt also in Betreff der Natur des im Blute enthaltenen Fettes noch Vieles zu untersuchen übrig.

B. Was Aether ungelöst liefs, wurde so lange mit wasserfreiem Alkohol behandelt, als dieser sich noch färbte. Die Lösung in Alkohol war gelbbraun und liefs eine braune Substanz zurück. Nach dem Abdampfen gab sie eine rothgelbe, extractartige,

*) Lehrbuch der Thierchemie, p. 45.

zerfliefsliche Masse, von nicht unangenehmen, nich
salzigem Geschmack, deren Auflösung in Wass
sowohl von Salpetersäure und Salzsäure, als auc
von Galläpfelinfusion und von Bleiessig getrüb
wurde, welcher letztere Niederschlag in einem Uebe
schufs des Fällungsmittels auflöslich ist. Die ex
tractartige Substanz hinterliefs nach dem Verbren
nen eine alkalische Asche. Lecanu hat nicht ver
sucht, sie mit anderen Substanzen, als mit Osma
zom, zu vergleichen, was hier so viel heifst, als mi
dem in Alkohol löslichen Theil des Fleischextracts,
womit er es jedoch nicht übereinstimmend findet,
indem es von Säuren gefällt werde, was mit dem
Osmazom nicht der Fall ist; hierbei vergafs er aber,
dafs das Letztere freie Säure enthält, und dafs in
dem von ihm untersuchten eine in überschüssigem
Alkali gelöste Portion Eiweifs in die Alkohollösung
mit übergegangen ist und von den Säuren zersetzt
wird.

C. Was wasserfreier Alkohol nicht auflöste, wurde mit Alkohol von 0,85 spec. Gewicht behandelt, welcher noch etwas mehr von derselben extractartigen Substanz, nebst Chlorkalium und Chlornatrium auflöste. Was alsdann ungelöst blieb, wurde mit Wasser behandelt, und gab einen braunen Rückstand von geronnenem Eiweifs und Farbstoff. Die Lösung war alkalisch und trübte sich, als das Alkali mit einigen Tropfen Essigsäure gesättigt wurde, welche Trübung alle Eigenschaften des geronnenen Eiweifses besafs. Demzufolge vermuthet Lecanu, dafs das, was ich bei der von mir angestellten Analyse des Blutes als eine in Alkohol unlösliche, aber in Wasser lösliche, extractartige Substanz aufgeführt habe, nichts Anderes als eine solche Verbindung von Alkali und Eiweifs gewesen sei. Diese Vermu-

thung ist unrichtig; denn bei meinem Versuch behandelte ich den in Alkohol unlöslichen alkalischen Rückstand zuerst mit etwas Essigsäure, trocknete dann ein, zog das essigsaure Alkali mit Alkohol aus, und löste alsdann die extractartige Substanz in Wasser auf. Ich hatte vermuthet, es könnte diese Substanz durch die bei dem Gerinnen des Serums angewandte Hitze entstanden sein, allein Lecanu's Angabe würde das Gegentheil beweisen, wenn er anders bei seinem Versuche etwas Anderes als eine Lösung von Eiweifs in freiem Alkali erhalten hat, was aus der Beschreibung seines Versuchs durchaus nicht zu ersehen ist.

Folgendes ist das numerische Resultat von Lecanu's Analyse des Blutwassers:

	1. Anal.	2. Anal.
Wasser	906,00	901,00
Eiweifs	78,00	81,20
Sowohl in Wasser als Alkohol lösl. Materien	1,69	2,05
Eiweifs, verbunden mit Natron	2,10	2,55
Krystallinisches Fett	1,20	2,10
Liquides Fett	1,00	1,30
Chlorkalium und Chlornatrium	6,00	5,32
Kohlens., phosphors. u. schwefels. Natron	2,10	2,00
Kohlens. Kalk u. Talkerde / Phosphors. Kalk, Talkerde und Eisenoxyd	0,91	0,87
Verlust	1,00	1,61
	1000,00	1000,00.

Das Resultat von Lecanu's Analyse des ganzen Blutes, mit Inbegriff der Bestandtheile des Kuchens, ist folgendes:

Wasser	780,145	785,590
Faserstoff	2,100	3,565
Eiweifs	65,090	69,415
Farbstoff	133,000	119,626
Krystallinisches Fett	2,430	4,300
Liquides Fett	1,310	2,270
Alkohol-Extract	1,790	1,920
Eiweifs, löslich durch Natron	1,265	2,010
Salze mit alkalischer Basis	8,370	7,304
Salze mit Erdbasis und Eisenoxyd	2,100	1,414
Verlust	2,400	2,586
	1000,000	1000,000.

In Betreff der anderen vergleichenden Analysen von Frauen- und Männerblut, und von Blut von Individuen von verschiedenen Temperamenten, verweise ich auf die Abhandlung, und führe hier nur das Allgemeinste daraus an. Die Quantität des Wassers in der Blutmasse ist beim Weibe gröfser als beim Mann, und ist gröfseren Veränderlichkeiten unterworfen. Er fand es beim Weibe veränderlich zwischen 0,790 und 0,853, beim Manne zwischen 0,779 und 0,805 vom Gewicht des Blutes. Das Alter scheint zwischen dem 20sten und 60sten Jahre keinen Einfluſs auf den Wassergehalt zu haben. Der Eiweifsgehalt variirt zwischen 0,058 und 0,078, ohne dafs verschiedenes Geschlecht oder Alter daran Theil zu haben scheinen. Die Menge der Blutkügelchen ist den gröfsten Veränderlichkeiten unterworfen; beim Weibe betrugen sie, wie er gefunden hat, 0,130 bis 0,068 vom Blute, beim Manne 0,148 bis 0,116. Eben so variirte die Quantität der Salze von 0,008 bis 0,014. Diese Extreme sind aus 10 Analysen von Frauenblut, und aus 10 Analysen von Männerblut entnommen. Nach Blutverlusten, nach den Menstruationsperioden der Frauen, findet man die Quantität der Blutkügelchen im Blute bedeutend vermindert; dagegen ist der Eiweifsgehalt im Blutwasser nicht so bedeutend verschieden.

Eine andere Untersuchung in demselben Gegenstande ist von Denis angestellt worden *). Er fand dieselben Fettarten wie Lecanu; nach ihm gleichen sie aber mehr dem Hirnfett, als es nach der vorhergehenden Untersuchung der Fall wäre. Ein Fett, welches er fand, welches aber nicht beständig vorzukommen scheint, nennt er Cholesterin, und ein

*) Journal de Pharmacie, XVII. 522,

anderes nennt er rothes, phosphorhaltiges Fett, dadurch characterisirt, dafs es sich vor dem Schmelzen röthlich färbt. Es enthält, wie das weifse, Phosphor. Die in Alkohol lösliche extractartige Substanz betrachtet Denis als identisch mit dem Alkohol-Extract des Fleisches (Osmazom). Er gibt noch einen Bestandtheil des Blutes an, den er Cruorin nennt, der aber offenbar nichts Anderes ist, als die Substanz, die im Wasser aufgelöst zurückbleibt, wenn Faserstoff durch Kochen verändert wird. Behandelt man, nach Denis, abgeschiedenen Faserstoff bei +80°, also noch lange nicht bei Siedhitze, mit Wasser, so erhält man jene Substanz, die er deshalb als blofs ausgezogen, und nicht als hervorgebracht betrachtet. Er scheint nicht gekannt zu haben, was man schon vorher über diesen Gegenstand wufste. Inzwischen ist es ein ganz bemerkenswerther Umstand, wenn er anders richtig beobachtet ist, dafs der Faserstoff schon vor dem Kochen vom Wasser zersetzt, und dadurch die von mir geäufserte Vermuthung erwiesen wird, dafs der in Wasser, und nicht in Alkohol lösliche Extractivstoff, der bei der Analyse des Blutes nach vorhergegangener Gerinnung erhalten wird, nur ein Product der analytischen Operation sein könne. Denis hat 83 Analysen von Menschenblut angestellt. Folgende Extreme in den Resultaten verdienen angeführt zu werden.

Blut von Männern.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl.
Wasser	0,805	0,732	73	0,767
Eiweifs	0,063	0,0485	14,5	0,057
Farbstoff	0,186	0,1105	75,5	0,149
Faserstoff	0,004	0,002	2	0,00275

Blut von Frauen.

	Maximum.	Minimum.	Unterschied.	Mittelzahl.
Wasser	0,848	0,750	98	0,787
Eiweifs	0,0684	0,050	18,4	0,059
Farbstoff	0,1671	0,0714	95,7	0,1277
Faserstoff	0,0031	0,002	1,1	0,0026

Thacheray *) gibt an, das Pfortaderblut vom anderen Venenblut verschieden gefunden zu haben. Es soll dunkler sein als anderes venöses Blut, weniger homogen, soll ein geringeres spec. Gewicht haben, soll eher gerinnen, und mehr Serum und weniger Eiweifs als anderes venöses Blut enthalten. Dessen ungeachtet soll das Serum von Pfortaderblut ein gröfseres spec. Gewicht als gewöhnliches Serum haben, was ein Widerspruch zu sein scheint. Auch soll es in der Wärme schneller coaguliren, das Coagulum sich aber weniger vollständig abscheiden, u. s. w. Diese Versuche scheinen von Jemand angestellt zu sein, der noch zu wenig Erfahrung über das gewöhnliche Verhalten des Blutes besitzt, um eine scharfe Vergleichung anstellen zu können.

Lassaigne **) hat ein milchiges Serum untersucht, nachdem der Blutkuchen daraus weggenommen war. Es enthielt keinen der Bestandtheile der Milch. Seine milchige Beschaffenheit rührte nur von einem, dem Hirnfett ähnlichen, in Menge vorhandenen Fett her.

Barruel's Angabe, dafs man durch den Geruch erkennen könne, von welchem Thier ein Blut herstamme, wenn man es mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure vermischt, ist von Zenneck ***) geprüft

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 45.
**) Journ. de Ch. med. VII. 598.
***) Geiger's Magazin, XXXIII. 68. 172.

prüft worden. Er findet sie richtig, aber schwer mit gehöriger Sicherheit zu bewerkstelligen, gibt jedoch Vorschriften dazu.

Speichel.

Leuchs *) gibt an, dafs wenn man durch Kochen von Stärke mit Wasser bereiteten Stärkekleister mit Speichel vermischt, und gelinde erwärmt, das Gemische bald dünnflüfsig und süfsschmeckend werde, indem sich die Stärke in Zucker verwandle. Mit Stärkepulver geschieht es nicht. Weder Eiweifs, noch Leim, noch das, was beim Hartkochen eines Eies durch Wasser ausgezogen wird, besitzt dasselbe Vermögen. Diese Angabe ist zu prüfen, bevor sie angenommen wird.

Milchsäure.

Mitscherlich **) gibt folgende Methode zur Darstellung reiner Milchsäure an: Man bereitet sich auf bekannte Weise milchsaures Bleioxyd. Die Lösung desselben vermischt man mit schwefelsaurem Zinkoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt das schwefelsaure Blei ab. Die Lösung wird alsdann bis zum Krystallhäutchen abgedampft, worauf milchsaures Zinkoxyd in braunen Krystallen anschiefst. In kaltem Wasser ist es schwerlöslich. Man löst es auf, und läfst es nochmals krystallisiren, wodurch man farblose Krystalle erhält. Das reine milchsaure Zinkoxyd wird in Wasser gelöst, mit Baryt gefällt, das niedergeschlagene Zinkoxyd abfiltrirt und das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit erhält man die Milchsäure.

Milchzucker.

Löst man, nach Becquerel's Angabe ***), 5 Th. Milchzucker und 5 Th. Kalihydrat in Was-

*) Poggend. Annal. XXII. 623.
**) Lehrbuch der Chemie von E. Mitscherlich, I.
***) Annales de Ch. et de Ph. XLVII. 17. 18.

ser, und setzt 1 Th. Kupferoxydhydrat hinzu, so wird dieses zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, eben so wie es mit Zucker geschieht; wird aber die Lösung erhitzt, so wird das Oxyd zuerst zu Oxydul und dann zu Metall reducirt, was mit Zucker nicht geschieht. Erhitzt man ferner, nach Demselben, 3 Th. Quecksilberoxyd, 7 Th. Milchzucker, 9 Th. Kalihydrat und 10 Th. Wasser zusammen, so erhält man eine graue, breiige Masse, welche ihre Consistenz dem reducirten Quecksilber verdankt. Man soll damit Quecksilber, ohne Hülfe von Zinn, auf Glas befestigen können, indem man blofs die Masse dünn auf das Glas aufstreicht und erhitzt, um sie spiegelnd zu erhalten.

Ranziges Fett.

Charlot*) hat angegeben, und Bonastre und Dubarraque haben es bestätigt, dafs ranziges Fett, mit einer wäfsrigen Lösung von chlorigsaurem Kalk macerirt, den ranzigen Geruch und Geschmack verliert, dabei aber theilweise verseift wird. Da die ranzige Beschaffenheit eigentlich auf der Entwickelung von Oelsäure zu beruhen scheint, und durch die Sättigung dieser letzteren mittelst einer Basis weggenommen werden kann (wozu man schon längst Magnesiahydrat gebraucht hat), so möchte diese Wirkung auch dem Kalkwasser, welches eine solche Lösung enthält, und nicht blofs dem chlorigsauren Kalk zugeschrieben werden können.

Fett mit Phosphor.

Winkler**) löste Phosphor in geschmolzenem Fett auf, füllte damit ein Porzellangefäfs, überband es mit Wachspapier und feuchter Blase, und liefs es $1\frac{1}{2}$ Jahr stehen. Anfangs roch es nach phosphoriger Säure und leuchtete im Dunkeln. Als

---

*) Journ. de Pharm. XVII. 357. 359.

**) Oken's Isis, Oct. 1831. p. 1062.

aber wieder geöffnet wurde, waren diese Eigenschaften verschwunden; es war gelb, roch ranzig, röthete Lackmuspapier und war von Phosphorsäure durchtränkt. Es wurde mit seinem 8fachen Gewicht Wassers gekocht und erkalten gelassen. Das Fett war nun weifser und hatte unten an der Oberfläche des Wassers ein braunes, butterartiges Fett abgesetzt, wovon ein wenig in dem Wasser untergesunken war. Dieses war zähe und klebrig, besafs in hohem Grade den Geruch des Gemisches, und war in Aether und in kaltem 82procentigen Alkohol löslich. In der Wärme schmolz es zu einem gelben Liquidum, und hinterliefs beim Verbrennen eine schwarze, schwer verbrennliche Kohle. Ob sie sauer war, wurde nicht untersucht. Im Wasser fand sich Phosphorsäure aufgelöst; allein die damit gebildeten phosphorsauren Salze verkohlten sich beim Erhitzen, und scheinen also etwas Analoges mit der Weinphosphorsäure enthalten zu haben. — Dieser Versuch verdient wiederholt und abgeändert zu werden.

Allantoissäure.

Liebig *) hat eine Portion der von C. G. Gmelin bereiteten und beschriebenen Allantoissäure, die etwas von der von Vauquelin und Buniva abweicht, analysirt. Er fand sie zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 31,87, Wasserstoff 3,89, Stickstoff 29,51 und Sauerstoff 34,73, entsprechend der Formel $C^5N^4H^8O^4$; worin also Kohlenstoff und Stickstoff in demselben gegenseitigen Verhältnifs, wie in der Harnsäure, nach Kodweifs's Analyse.

Cantharidin.

Henry und Plisson **) haben das Canthá-

*) Poggend. Annalen, XXI. 34.
**) Journ. de Pharm. XVII. 449.

ridin analysirt, und fanden es zusammengesetz Kohlenstoff 68,56, Wasserstoff 8,43, Stickstoff Sauerstoff 13,15.

Krankheitsproducte. Untersuchungen verschiedener Flüssigkeiten von Cholerakranken.

Hermann *) hat während der Cholera-E mie zu Moskau eine Untersuchung des Blutes der Ausleerungen von Cholerakranken ange Er war dabei zu dem sonderbaren Resultat ge dafs gesundes Menschenblut freie Essigsäure hielte, dafs diese aber bei der Cholera verschw so dafs das Blut im gesunden Zustande sauer, während dieser Krankheit alkalisch reagire. — Irrthum, der nachher von Allen, die gleiche U suchungen anstellten, widerlegt worden ist, in Alle sowohl das gesunde als das Cholerablut lisch fanden. — Bei Untersuchung der Galle er, dafs gesunde Galle, in Alkohol aufgelöst, von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt w wohl aber vom basischen, während umgekeh Galle von Choleraleichen nicht vom basischen, aber vom neutralen gefällt wurde. Diese Ang werfen auf Hermann's Untersuchung einen S ten von Unzuverlässigkeit und von Verdacht, er seine Beobachtungen nicht genug geprüft und sich dabei von einer vorgefafsten theoreti Ansicht habe leiten lassen. Untersuchungen der sind schwieriger als andere, und man kann vorhersagen, dafs jeder, welcher ein Krankheit duct zu analysiren anfängt, ohne zuvor viele E rungen über das Verhalten desselben Products gesunden Zustande gesammelt zu haben, irre ge werden wird. — Indessen ist durch Herma Versuche richtig erwiesen worden, was auch n her alle Anderen bestätigt haben, dafs während

*) Poggend. Annalen XXII. 161.

Cholerazustandes das Blut so viel Wasser verliert, dafs es ein gröfseres spec. Gewicht bekommt, und consistenter und dickflüssiger wird. Zuletzt wird der aufgelöste Faserstoff, in Folge einer anfangenden Gerinnung, gelatinös, und das Blut hört auf, in den Adern zu fliefsen, ehe noch das Leben erloschen ist. Das spec. Gewicht des Urins dagegen war nur 1,006, während es im gesunden Zustande 1,02 bis 1,03 ist. Was durch Erbrechen ausgeleert wird, ist von gleicher Natur mit dem, was durch den Stuhlgang weggeht; es ist sauer und enthält aufserdem Speichelstoff, eine osmazomartige Materie, Schleim und essigsaure und buttersaure Salze. — Das von Cholerakranken ausgebrochene Wasser war schmutzig gelblich, unklar und roch sauer. Sein spec. Gewicht variirte zwischen 1,006 und 1,0035, indem es beim Fortschreiten der Krankheit dünner wurde. Es gerann nicht durch Kochen, woraus Hermann schlofs, dafs es kein Eiweifs aufgelöst enthielt, wiewohl es bekannt ist, dafs eine so verdünnte Eiweifslösung durch Kochen nicht gerinnt. Im Uebrigen fand Hermann darin:

Wasser und Schleim	990,00
Osmazomartige Substanz	6,51
Speichelstoff	1,04
Essigs. und phosphors. Natron mit etwas phosphors. Kalk- und Talkerde . .	1,56
Wasserfreie Essigsäure	0,89.

Er erklärt, keine Spur von freier Salzsäure darin gefunden zu haben, ohne diefs jedoch durch einen einzigen positiven Versuch zu beweisen; z. B. er destillirte die Flüssigkeit; das Destillat war sauer, wurde aber nicht mit salpetersaurem Silber geprüft, sondern mit Kalk gesättigt, eingekocht u. mit Schwefelsäure vermischt, welche den Geruch nach Essig-

säure entwickelte. Wie leicht man hierbei durch den von thierischen Substanzen modificirten Geruch der Salzsäure getäuscht werde, darauf habe ich in meiner Thierchemie aufmerksam gemacht. Indessen hält Hermann das bei dieser Krankheit Ausgebrochene für Magensaft, welcher Umstand für die Theorie der Krankheit von Wichtigkeit sei.

Dulk *) hat während der Cholera-Epidemie in Königsberg über die von Cholerakranken durch Erbrechen und den Stuhlgang ausgeleerten Materien Untersuchungen angestellt. Bekannt mit den Angaben von Hermann, deren Richtigkeit er zu prüfen suchte, erhielt er andere Resultate. Das Ausgebrochene war sauer, die Ausleerungen durch den Stuhlgang alkalisch. Das erstere hatte alle Eigenschaften, welche einen Gehalt an Magensaft bezeichnen. Die freie Säure darin war Salzsäure; als die saure Flüssigkeit in dem einen Falle mit kohlensaurem Baryt, in dem andern mit kohlensaurem Blei gesättigt wurde, so wurde im ersteren Baryt in der Auflösung erhalten, im letzteren aber durchaus kein Bleioxyd, so daſs die Flüssigkeit von Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wurde, zum Beweis, daſs sich basisches Chlorblei gebildet hatte. — Eiweiſs wurde nicht darin gefunden, und von Galläpfeln wurde sie nur ganz unbedeutend gefällt. Die Stuhlausleerung dagegen enthielt freies Alkali und Eiweiſs, und verhielt sich in Allem wie Darmsaft, dem sogar der Kothgeruch fehlte. — Den Harn fand Dulk eben so verdünnt wie Hermann. Die Zusammensetzung des Harns schien nur darin verändert, daſs er weniger Substanzen, und namentlich weniger Harnstoff, der jedoch nicht ganz fehlte, aufgelöst enthielt.

---

*) Die Cholera von Dr. L. W. Sachs, p. 345.

Mialhe und Joret *) haben zwei Fälle von Gastrodynie angeführt, in welchen sie die ausgebrochene saure Masse gesammelt, destillirt, das saure Destillat mit Kali gesättigt, zur Trockne verdunstet und mit Schwefelsäure versetzt haben, wobei sie alsdann den Geruch der Essigsäure bemerkt haben wollen. Ohne zu bestreiten, dafs sich diefs wirklich so verhalten habe, so glaube ich doch keinesweges, dafs diese Angabe beweist, dafs die Säure Essigsäure ist; denn bekanntlich beklagen sich die Kranken darüber, dafs nach solchem Erbrechen ihre Zähne stumpf werden; diefs kann aber Essig von einer Concentration, wie sie im menschlichen Körper möglich ist, nicht bewirken. Sie fanden übrigens, dafs das Destillat die Silberauflösung fällte, aber die Menge des Niederschlags schien ihnen in keinem Verhältnifs mit der Menge des nach dem Sättigen und Abdampfen erhaltenen Salzes zu stehen. Die Frage wird nicht eher entschieden, als bis man die Säure im Salze erkennt.

Ausgebrochene Materie bei Gastrodynie.

Lassaigne **) fand die bei einem Pferde theils in der Lunge, theils in der Leber gefundenen Tuberkeln zusammengesetzt aus:

Tuberkeln bei einem Pferde.

	Lunge.	Leber.
Coagulirtem Eiweifs	40	50
Phosphorsaurem Kalk	35	45
Kohlensaurem Kalk	9	4
In Wasser löslichen Salzen	16	1,

letztere waren Kochsalz und kohlensaures Natron.

Trevet ***) hat eine Concretion aus einem Hoden eines 60jährigen Mannes untersucht. Sie

*) Journ. de Pharm. XVII. 622.

**) Journ. de Ch. med. VII. 694.

***) A. a. O. pag. 107.

bestand aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, mit einer kleinen Menge nicht genau bestimmter thierischer Materie.

Desinfection durch Wärme.

Bei den zur Abwehrung der Cholera errichteten Quarantaine-Anstalten stellte sich der Uebelstand heraus, daſs viele Waaren, wenn sie zur sicheren Zerstörung des Ansteckungsstoffes einer hinreichenden Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt werden, bedeutend Schaden leiden. Dieſs veranlaſste Henry *) in Manchester, Versuche anzustellen, den Ansteckungsstoff durch Erhitzen zu zerstören. Er zeigte zuerst, daſs die meisten Waaren von einer bis zu +100° gehenden trocknen Wärme nicht beschädigt werden, und daſs, wenn eine Veränderung daran bemerkt wird, dieſs nur eine Folge des Austrocknens ist, wie z. B. bei Baumwolle, die dadurch spröde wird, was aber Alles wieder verschwindet, sobald die natürliche Feuchtigkeit aus der Luft wieder aufgenommen ist. Die Versuche, die er über verschiedene Ansteckungsstoffe anstellte, wie z. B. von Kuhpocken, Scharlach, haben gezeigt, daſs diese, durch Einwirkung einer Temperatur von 80° bis 90°, das Vermögen, die Ansteckung weiter fortzupflanzen, verloren hatten. Diese Idee ist von groſser Wichtigkeit, und verdient, zur Erlangung sicherer Resultate, weiter verfolgt zu werden.

Producte von der Veränderung von Thierstoffen. Knochengallerte.

Schon vor einiger Zeit hatte d'Arcet eine verbesserte Methode, aus Knochen die Gallerte auszuziehen, erfunden; sie besteht darin, daſs von Fett befreite, zerkleinerte Knochen dem Dampfe von kochendem Wasser ausgesetzt werden, in einem eigenthümlichen Apparat, worin der Wasserdampf von

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. X. 363. XI. 48.

den bis zu seiner Temperatur erhitzten Knochenspähnen condensirt, und in eine Auflösung von Leim verwandelt wird, welche unten aus dem Apparate ausfliefst. Auf diese Weise wird, mit geringen Kosten, eine Gallert-Auflösung erhalten, die auf d'Arcet's Vorschlag in mehreren Hospitälern und Armenanstalten zur Suppe gebraucht wird. Gegen diese Anwendung sind mehrere Einwürfe gemacht worden, unter anderen von einem Arzte Donné, der erklärt, dafs diese Auflösung, wenn sie allein angewendet werde, durchaus nicht nährend sei, wie auch aus den von ihm an sich selbst angestellten Versuchen hervorgehe. Diefs gab zu mehreren Untersuchungen Anlafs, aus welchen das schon längst bekannte Resultat hervorging, dafs kein ungemischtes Nahrungsmittel zum Bedarf des Körpers hinreicht, der stets ein Gemenge von mehreren bedarf, wenn alle verschiedenen lebendigen Theile richtig ernährt werden sollen. Vor Anderen hat Edwards durch klug angestellte Versuche erwiesen, dafs ein Mensch, der von Knochengallerte und Brod lebt, dadurch sein Gewicht beibehalten kann, während diefs mit Brod allein nicht der Fall ist; ein noch im Wachsen begriffener junger Hund bleibt jedoch bei einer solchen Diät im Wachsthum zurück, und nimmt in mehreren Monaten unbedeutend an Gewicht zu. Bekommt er aber Brod und Suppe von gekochtem Fleisch, so fährt er zu wachsen fort, dem zufolge also die Suppe von gekochtem Fleisch nährende Bestandtheile enthalten mufs, die nicht in der Knochengallerte enthalten sind, und nicht aus dem gelatinirenden Theil darin bestehen. Ich führe diesen Umstand um so mehr an, weil er eine practische Bestätigung dessen ist, was ich, auf den Grund der chemischen Untersu-

chung der Knochen und des Fleisches, bereit
25 Jahren zu erweisen suchte *).

Paraffin aus Thierstoffen.

Reichenbach **) hat gezeigt, dafs in
bei der Destillation von Thierstoffen überdesti
ammoniakalischen Theer Paraffin und Eupion
halten sind, gleich wie es bei dem aus Pfl
stoffen erhaltenen Theer der Fall ist, nur dafs
sterer weniger Paraffin und mehr Eupion, als
von der trockenen Destillation des Holzes abs
mende Theer enthält. Im thierischen Brandöl
Reichenbach noch ein anderes Fett gefun
welches er Cholesterin nennt und für identisch
dem Gallenfett hält, indem es, nach seiner Mei
nicht ein Product, sondern ein Educt von der
stillation sei. Man erhält es auf folgende We
Man destillirt rohes Dippel'sches Oel aus einer
torte bis zur Trockne. Das Destillat wird re
ficirt. Das erste Drittheil, ein dünnflüssiges
wird besonders genommen; es enthält nichts
dem gesuchten Stoff. Die zuletzt übergehend
werden wiederum umdestillirt, und das zuerst k
mende leichte Oel abgenommen. Diese Opera
wird so oft wiederholt, als man noch leichtes
bekommt. Alsdann wird das Destillat mit sei
5- bis 6fachen Volumen Alkohol von 0,82 sp
Gewicht vermischt und gut zusammengeschü
Eupion und Paraffin werden abgeschieden; die A
kohollösung wird alsdann einige Grade unter
abgekühlt, wobei das Fett herauskrystallisirt.
mufs ohne Erwärmung abgeschieden und die K
stalle bei demselben Kältegrad ausgeprefst werd

*) Föreläsningar i Djurkemien. Stockholm 1806. T. I
p. 132 u. 180.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 273. II. 129, 273,

Sie enthalten noch so viel Brandöl, dafs sie beim geringsten Erwärmen schmelzen. Um sie ganz rein zu erhalten, werden sie noch einige Male aufgelöst, umkrystallisirt und ausgeprefst. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist weifs, in dünnen Kanten durchscheinend, geschmack- und geruchlos, spröde, im Bruche dicht, und fühlt sich fettig an. Sein spec. Gewicht ist 0,9256. Er schmilzt bei +100° und kocht bei +350°, wobei der gröfste Theil unverändert überdestillirt. Ein Theil wird braun und zersetzt, aber allem Anschein nach nur auf Kosten der Luft. Im geschmolzenen Zustand ist er durchsichtig; beim Erstarren krystallisirt er. Geschmolzen macht er auf Papier Fettflecken. Beim Siedepunkt läfst er sich entzünden, und brennt mit klarer Flamme ohne Rauch und ohne Rückstand. Vermittelst eines Dochtes brennt er wie Wachs oder Talg. Mit Mennige oder Quecksilberoxyd erhitzt, färbt er sich braun, unter Reduction des Metalles. In Wasser ist er unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, in kochendem nach allen Verhältnissen. Beim Verdunsten der Lösung schiefst er in strahligen oder blättrigen Krystallen an. Er ist in Aether und in Schwefelkohlenstoff löslich, und wird nicht durch Alkohol daraus gefällt. Er verbindet sich begierig mit Chlor, Brom und Jod. Mit Chlor schmilzt er und wird grüngelb. In der Wärme kann ein Theil Chlor ausgetrieben werden, ein anderer Theil bleibt damit chemisch verbunden. Die Verbindungen mit Brom und mit Jod sind fest. Wie andere Fette, löst er Schwefel und Phosphor auf. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet er sich; durch Wasser wird er daraus gefällt. Die Verbindung ist gelatinös; beim Erhitzen zersetzen sie sich gegenseitig. Von verdünnter Salpetersäure wird er nicht

angegriffen. Mit concentrirter schmilzt er und wird flüssig. Er nimmt dabei einen Theil Säure aus der Flüssigkeit auf; welche erstere er hartnäckig zurückhält, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden. Salzsäure, Essigsäure und andere Pflanzensäuren wirken nicht besonders darauf. Eben so wenig kaustische Alkalien; aber Kalium, damit zusammengeschmolzen, verwandelt sich in wasserfreies Kali, welches mit dem Rückstand verbunden bleibt. Die Masse wird gelatinös und schmilzt bei +30°. Wasser zieht Kali aus und läfst das Fett unverändert zurück. Es verbindet sich mit fetten und flüchtigen Oelen, Campher, Harz, Thierfett und Brandfett aller Art. Zu gleichen Theilen mit Colophonium zusammengeschmolzen, wird es bei +30° flüssig und gesteht krystallinisch. — Vergleicht man alle diese Eigenschaften mit denen des Cholesterins, namentlich die, mit Salpetersäure keine Cholesterinsäure zu geben, so findet man hinreichende Gründe, diesem Brandfett einen anderen Namen als Cholesterin zu geben.

Zuletzt habe ich noch hinzuzufügen, dafs Reichenbach eine ausführliche Untersuchung *) über Unverdorben's Salzbasen aus dem Dippel'schen Oel angestellt hat, und dafs es ihm durchaus nicht hat glücken wollen, weder auf die von Unverdorben angegebene Art, noch auf anderen von ihm selbst versuchten Wegen, einen dem Odorin, Animin etc. ähnlichen Körper zu erhalten. Er zieht hieraus den Schlufs, dafs diese Körper nicht existiren, und dafs sich Unverdorben's Arbeit auf Irrthümer gründe. — Da ich von Unverdorben Odorin und Animin erhalten habe, welche die von ihm angegebenen Eigenschaften besitzen, so kann ich in Reichenbach's Untersuchung nur den Beweis finden, dafs diese Basen nicht so leicht zu erhalten sind, und dafs die Darstellungsmethode einer näheren Bestimmung bedarf. Jedenfalls mufs sich Unverdorben hierdurch aufgefordert sehen,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1831. I. 464. II. 46.

die Ursache dieser Verschiedenheit in den Resultaten nachzuweisen.

Geologie.

Auf v. Humboldt's Veranlassung sind an vielen Stellen im Preufsischen Staate Versuche über die Temperatur-Aenderung in der Tiefe von Gruben angestellt worden, über deren Resultat Gerhard *) einen ausführlichen Bericht geliefert hat. Sie stimmen alle darin überein, dafs sie die Zunahme der Temperatur bestätigen, wiewohl die Gröfse dieser Zunahme für eine bestimmte Tiefe, zufolge einer Menge von Nebenumständen, sehr veränderlich war, z. B. zwischen 77 und 454 Paris. Fufs für 1° R. Die Mittelzahl war 208 Paris. F. auf 1 Grad Reaumur, oder 166½ auf 1 Gr. Celsius.

Ein hierher gehörender Versuch ist auch von Magnus **) angestellt worden, in einem Bohrloch bei den 4 Meilen von Berlin entfernten Rüdersdorffer Kalkbrüchen. Magnus erfand zu diesem Endzweck ein Maximumthermometer von der Einrichtung, dafs von zwei gleichgehenden Thermometern das eine oben eine Oeffnung hat, durch welche es mit Quecksilber fast vollgefüllt wird; dieses wird in ein geeignetes Futteral eingeschlossen und in das Bohrloch eingesenkt. Indem das Quecksilber steigt, fliefst der Ueberschufs davon aus, so dafs sich das Thermometer bei der Temperatur, die es bekommt, gerade voll erhält. Vergleicht man alsdann nach dem Versuche den Stand beider Thermometer bei einer niedrigeren Temperatur, so ist daraus leicht zu berechnen, bei welcher Temperatur das Thermometer mit dem darin enthaltenen Quecksilber wieder voll wird. Magnus fand bei 380 Fufs Tiefe +17°,1, bei 500 Fufs +17°,75, und bei 655 Fufs

---

*) Poggend. Annal. XXII. 497.

**) A. a. O. XXII. 149.

Tiefe +19°,8, was ungefähr 100 Fuſs für jeden Grad, um welchen die Temperatur steigt, ausmacht.

Versuche mit gleichem Resultat sind von Fox*) auf den Gruben in Cornwall angestellt worden, wo man die Grubenwasser um so wärmer findet, aus je gröſserer Tiefe sie kommen.

Die Geologie ist auch im Laufe von 1831 mit Untersuchungen über geologische Beschaffenheit einzelner Stellen bereichert worden, worüber natürlicher Weise an diesem Orte keine Rechenschaft abgelegt werden kann.

Von Schriften allgemeinen geologischen Inhalts vom J. 1831 glaube ich vorzugsweise die: Sections and Views illustrative of geological phenomena, af H. L. de la Beche, nennen zu müssen. Dieses Werk enthält 40 lithographirte und colorirte Tafeln von geologischen Thatsachen.

Im Laufe des Jahres haben die Zeitungen der Entstehung eines Vulcans im Mittelländischen Meere, zwischen Sicilien und der afrikanischen Küste, Erwähnung gethan. Er ist nun wieder versunken, indem an der Stelle dieselbe Untiefe geblieben ist, die schon früher unter dem Namen Nerita bekannt war, und die gänzlich aus losen vulcanischen Producten besteht, zum Beweis, daſs sie sich wahrscheinlich nicht zum erstenmal aus dem Meere erhoben hat. Der Vulcan hatte 2200 Fuſs im Umkreis, und sein Gipfel war ungefähr 200 Fuſs über der Meeresfläche. Im Innern hatte er einen Krater mit Wasser gefüllt, welches kochte und rauchte: hier und da entwickelte sich schwefligsaures Gas. Das Wasser im Krater war Meerwasser und schien mit dem Meere in gleichem Niveau zu stehen. Es war, gleich dem Meerwasser rund herum, sehr sauer.

---

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. IX. 94.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

ysischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

eicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften,
den 31. März 1833.

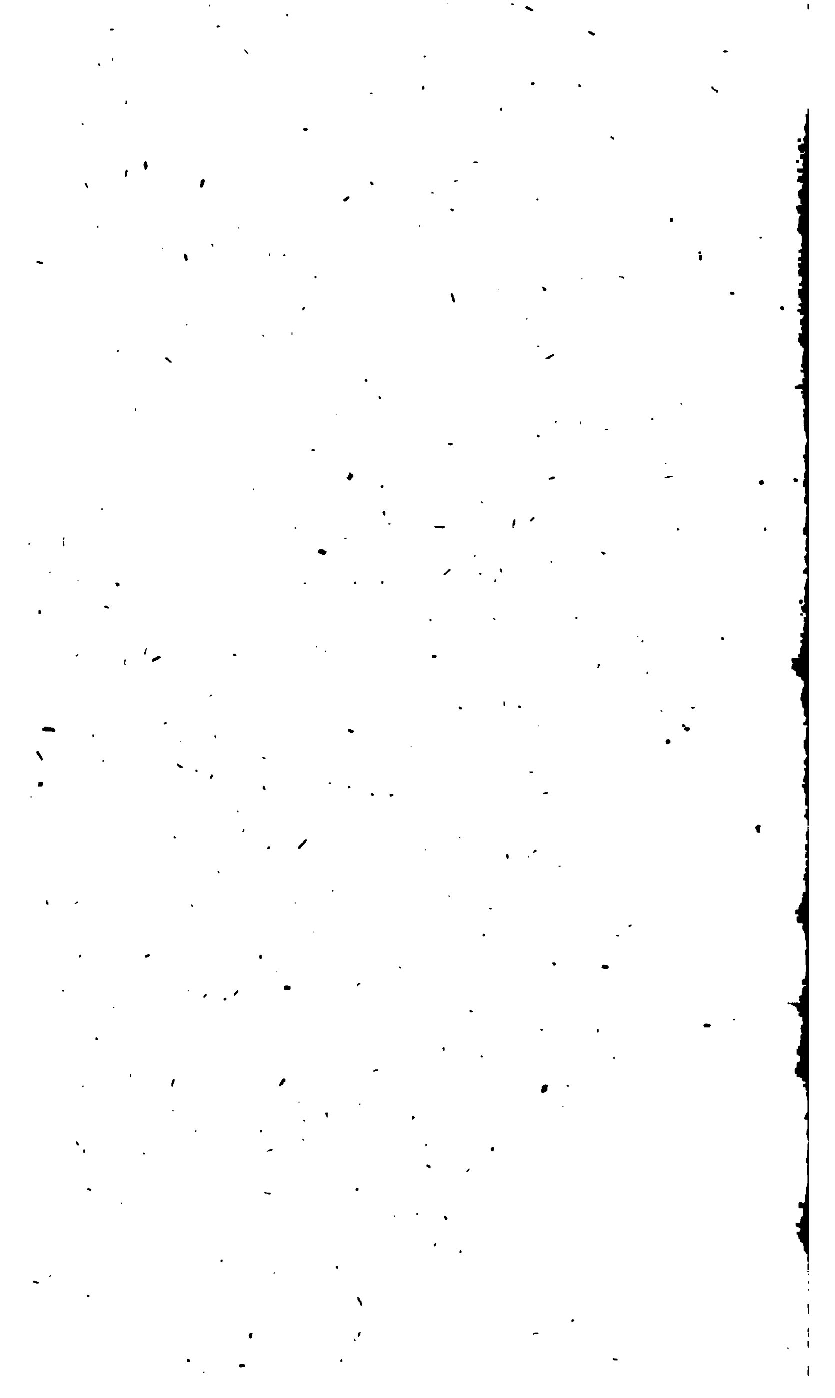
Aus dem Schwedischen übersetzt

von

F. Wöhler.

Dreizehnter Jahrgang.

Tübingen,
bei Heinrich Laupp.
1834.



Inhalt

Physik und Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Seite

Thierchemie.

Geologie.

Physik und Chemie.

Schall. Vocaltöne und Zungenpfeifen.

Die Theorie vom Schall bietet eine reiche Quelle für Forschungen dar, und manchen ganz allgemeinen Umstand in diesem Felde konnte die Theorie bis jetzt noch nicht in ihr Gebiet hineinziehen. Jedes Ohr gewahrt mit Leichtigkeit nicht allein den Unterschied zwischen dem Ton einer Violine und dem einer Trompete, sondern es unterscheidet auch zwischen den gleichartigeren Tönen ungleicher Saiteninstrumente, so wie zwischen den ungleichen Stimmen verschiedener Individuen, wenn diese auch dieselben Musiknoten mit demselben Vocalton ausdrükken; dessen ungeachtet vermag die Theorie noch nicht genügend zu erklären, in was eigentlich dieser Unterschied im Klang besteht. Selbst die Töne, welche die Vocaltöne der menschlichen Stimme bilden, konnten nur schwierig durch Kunst hervorgebracht werden. Bekanntlich versuchte man schon in früheren Zeiten Instrumente zu verfertigen, welche künstlich die menschliche Rede nachahmen sollten, allein die Berichte davon waren entweder offenbar erdichtet, oder sie beruhten auf Betrug. Es ist anzunehmen, dafs van Kempelen und Kratzenstein die einzigen seien, die hierin einige Fortschritte gemacht haben. Der erstere versuchte vermittelst einer Zungenpfeife, aus der die Luft in eine trompetenförmige Mündung geführt wurde, auf die Weise

die Vocaltöne nachzumachen, dafs er mehr oder weniger die Oeffnung mit der Hand verschlofs, wobei jedoch der Unterschied zwischen dem Vocalton nicht so deutlich wurde, dafs er bestimmt, z. B. für *a* oder *o* zu erkennen war, wenn sie nicht dicht hinter einander hervorgebracht wurden. Kratzenstein machte in der Form der Zungenpfeife eine glückliche Veränderung. Statt dafs die zitternde Zunge an die Kanten der Pfeife stiefs, machte er sie gerade so grofs, dafs sie die Oeffnung der Pfeife ausfüllte, in welcher sie frei vibrirte, und wodurch die Vocaltöne noch deutlicher wurden. Diese Aufgabe, nämlich die Hervorbringung von Vocaltönen, hat Willis *) zum Gegenstand einer sehr interessanten Untersuchung gemacht. Er bediente sich hierzu einer Zungenpfeife nach Kratzenstein's Construction, aus welcher die Luft mit einem gewissen constanten Druck in eine Röhre getrieben wurde, die während des Tönens der Pfeife verlängert oder verkürzt werden konnte. Die Vorrichtung war ungefähr so, als wenn man in ein cylindrisches Rohr einen Stempel steckt, welcher in dem einen Ende das Rohr ausfüllt, und welcher, gleich dem Stiefel in einer Spritze, vor- und rückwärts schiebbar ist, indem dieser Stempel selbst ein Rohr ist, in dessen, in dem Cylinder gleitendem Ende sich eine Zungenpfeife befindet. Bläst man in dieses Rohr, während der Cylinder vor- und rückwärts geschoben wird, so kann man auf diese Weise das vor der Zungenpfeife befindliche Rohr verlängern oder verkürzen. Hierbei werden nun, in dem Maafse der Verlängerung des Rohrs, die Vocaltöne in folgender Ordnung hervorgebracht: *i e a o u*; der letz-

*) Poggend. Annal. d. Physik u. Chemie. XXIV. 397.

tere fährt dann bei weiterer Verlängerung fort und geht darauf in *o a e i* über, indem das *i* gleichfalls fortfährt, aber während eines kürzeren Theils der Verlängerung, um dann in *e a o u* überzugehen, worauf dieselben Abwechselungen von Neuem eintreten. Der Vocalton *ä* kommt auf dieser Skale zwischen *e* und *a*, und der Ton *au* (*o*) zwischen *a* und *o* vor. Der Ton *ö* ist aber nicht darauf. Bei diesen Versuchen fand es sich, dafs, wenn der Ton der Zungenpfeife etwas hoch ist, kein *u* entsteht, sondern das *o* sich verlängert und in *a* übergeht. Wird der Ton noch höher, so geht auch das *o* aus und das *a* geht in *e* zurück. Dieser Umstand erklärt, warum Sänger in den hohen Tönen nicht den Vocalton *u* und selten *o* ausdrücken können.

Combinationstöne.

Im Jahresbericht 1831, pag. 1., erwähnte ich Weber's Versuche mit Tartinischen oder Combinations-Tönen, und die von ihm darüber dargelegte einfache Ansicht. Ueber denselben Gegenstand hatte schon längere Zeit vorher Hällström Versuche angestellt, und die Theorie, wozu diese zu führen schienen, in einer zu Åbo herausgegebenen akademischen Dissertation *) dargelegt, — eine Art der Publication, die gegenwärtig in keiner Weise mehr der Allgemeinheit entspricht, welche die Fortschritte der Wissenschaft verlangt, und die sich daher gewöhnlich nicht weiter, als auf die Universität erstreckt, wo die Arbeit wie eine Studenten-Uebung geschätzt wird. Aus diesem Grunde hat nun Hällström seine Versuche mit einigen Zusätzen bekannt gemacht **), so dafs sie nun vom gröfseren wis-

*) De tonis combinationis. Aboe 1819.

**) Poggend. Annal. XXIV. 430.

senschaftlichen Publicum beurtheilt werden können. Seine Versuche hatte er mit der, beim Brand von Åbo zerstörten, schönen Orgel der Domkirche dieser Stadt angestellt. Die Versuche sind tabellarisch aufgestellt und leiten zu dem Resultat, dafs, wenn auch nicht die über diese Töne früher aufgestellte Theorie dadurch gänzlich verworfen wird, sie doch Erscheinungen hervorgebracht haben, die davon nicht erklärt werden, und die Hällström veranlafsten, die Aufmerksamkeit des berühmten Verfassers der *Wellenlehre* darauf zu lenken. In Betreff des Einzelnen der Abweichungen von der Theorie mufs ich auf die Abhandlung verweisen.

Klangfiguren, neue Art sie hervorzubringen.

Marx *) hat eine neue Art, die Klangfiguren hervorzubringen, beschrieben. Eine in Aether aufgeweichte Kautschuckflasche, die vor dem Aufblasen zur Austreibung des Aethers in kochendheifses Wasser getaucht wird, bläst er zu einem Ballon von erforderlicher Dünne auf. Aus diesem Ballon, nachdem er nach einigen Tagen fest geworden ist, schneidet er Scheiben, die über 3 bis 6 Zoll weite Cylinder von Metall, Glas oder Holz gespannt werden, so dafs wie mit einem Trommelfell die eine Oeffnung des Cylinders verschlossen ist. Um diese ausgespannten Häute in tönende Schwingung zu versetzen, leitet er von einem Blasebalg, z. B. von der Art, wie sie in den Laboratorien zum Glasblasen gebraucht werden, ein messingenes Rohr, versehen mit einem Hahn, so dafs der Durchgang der Luft durch das Rohr willkührlich vermehrt oder vermindert werden kann. Dieses Rohr ist an dem Ende mit einer Erweiterung versehen, ähnlich dem Mund-

*) Neues Jahrbuch der Chemie u. Physik, von Schweigger-Seidel. V. 148. VI. 109.

stück einer Trompete; über dieses Mundstück wird der Cylinder so mit seinem offenen Ende gestellt, daſs es mit seiner Abschnittsebene gegen die Haut parallel und so nahe gegen sie zu stehen kommt, ohne sie jedoch zu berühren, daſs beim Blasen mit dem Balg die Haut in tönende Vibration geräth. Sie gibt dann einen sehr starken Ton, verschieden hoch, je nach dem verschiedenen Abstand von dem Mittelpunkt, gegen welchen das Anblasen statt findet. Dieses Instrument nennt Marx *Aeolin*. Wird die Haut mit Sand bestreut, so bilden sich Figuren in demselben, und für diesen Endzweck ist eigentlich der Hahn vorhanden, indem man damit die Schwingungen mäſsigt, und dadurch die Figuren vollkommner macht. In Betreff der Theorie, welche Marx über das Eigenthümliche in der Form dieser Figuren versucht hat, verweise ich auf die Abhandlung.

Licht. Theorie seines Durchgangs durch Media und Brechung an ihrer Oberfläche, nach der Undulations-Hypothese.

Ueber den Durchgang des Lichts durch Media und seine Zurückwerfung von ihrer Oberfläche ist von Challis *), nach den Ansichten der Undulations-Hypothese eine Theorie aufgestellt worden. Diese Theorie, deren mathematische Deduction hier mitzutheilen nicht der Ort ist, gründet sich auf folgende Annahme: Der Aether, das Vehikel des Lichts, ist wie die Luft beschaffen; er durchdringt alle Media und besitzt auſser denselben und in denselben gleiche Dichtigkeit; gleichförmige oder homogene Media bestehen aus kleinen, materiellen sphärischen Atomen von gleicher Gröſse und gleichem Gewicht, nach einer gewissen Ordnung so nahe zusammenliegend, daſs eine groſse Anzahl davon in dem Cubus von $\frac{1}{10000}$ Zoll Raum hat, und doch einen geringen Theil

*) Philosophical Magazin and Annals etc. II. 161.

des Raums einnehmen, im Vergleich mit den, d
sie zwischen sich lassen.

Theorie der doppelten Strahlenbrechung u. der elliptischen Polarisation.

Neumann *) hat eine Theorie der dopp
Strahlenbrechung gegeben, im Ganzen dasselbe
haltend, wie die, welche noch nicht lange von C
chy versucht wurde. Eben so hat er für die
Metallflächen entstehende elliptische Polarisation
Lichts eine Theorie gegeben **). In Betreff
ser Arbeiten mufs ich ganz auf die Abhandlung
weisen.

Leichter Versuch, die Interferenz des Lichts zu zeigen.

Baden Powell ***) hat einige einfache V
suche beschrieben, durch die sich in Lehrkursen
Leichtigkeit die Erscheinungen zeigen lassen, die
die Interferenz des Lichts nennt, die Erscheinu
nämlich, wo durch Retardation der Breite einer
ben Lichtwelle eines Strahls das Licht durch s
Addition zu dem anderen aufgehoben wird.
auf diese Weise entstehenden Fransen von Sc
ten sieht man leicht, wenn man über eine kl
Linse auf der einen Seite einen feinen Faden sp
und das Auge an die andere hält, indem m
die Flamme eines in einiger Entfernung steh
Lichts sieht, und der Faden die Flamme der L
nach theilt. Auch sieht man sie, wenn man
vor die Flamme eine mit einem feinen Spalt v
hene Karte stellt, und das Licht in dieser Sp
durch die Spalte einer anderen, dicht an das A
gehaltenen Karte in Entfernung von einigen
von der ersteren und parallel mit dem Spalt
dieser gestellt, betrachtet. Fresnel's Versu

*) Poggend. Annalen. XXV. 418.

**) A. a. O. XXVI. 89.

***) Phil. Mag. and Ann. etc. XI. 1. London and Edi
Phil. Mag. and Journ. of Science. I. 433.

diese Erscheinungen mittelst zweier in einem sehr stumpfen Winkel gegen einander geneigten Glasebenen darzustellen, von dem Mehrere glaubten, er erfordere einen sehr genauen Apparat, glückt, nach Powell's Beobachtung, sehr leicht mit zwei Stücken von demselben Spiegelglas, an denen wenigstens eine der Seitenkanten glatt geschliffen ist; man legt sie auf einem ebenen Tisch mit den glatten Kanten gegen einander, und bewirkt die Neigung der einen mittelst eines darunter geschobenen feinen Keils oder zusammengelegten Papiers. Man mufs hierzu Sonnenlicht anwenden, welches mit einer Linse condensirt wird, so dafs es aufserhalb des Zimmers auf einen planen Spiegel fällt, von dem das Sonnenbild durch eine Oeffnung im Fensterladen hinein reflectirt wird. Es bleibt noch ein Desideratum, diesen schönen Versuch mit Hülfe des Lichts einer Flamme bewerkstelligen zu können.

Erklärung der gefärbten Ringe um leuchtende Punkte in nebeliger Luft.

Dove *) hat zu zeigen gesucht, dafs die Farbenbrechung, die sich bei nebeliger Luft um leuchtende Körper zeigt, nach denselben Prinzipien erklärbar sei, wie die Farbenbrechung in feinen, sich durchkreuzenden, auf Glas gezogenen Linien (z. B. 1140 Striche auf einen Pariser Zoll), darum weil man durch Vereinigung von Wasserdämpfen und gitterförmig geritztem Glas dasselbe Strahlenbrechungs-Phänomen, wie von mehreren Glasgittern, erhält. In Betreff der mathematischen Details dieser Erklärung verweise ich auf die Abhandlung.

Neue Art von gefärbter, fransenartiger Strahlenbrechung.

Von Brewster **) ist eine neue Art Lichtbrechung in gefärbten Fransen beschrieben worden, die durch Reflection zwischen zwei Linsen von achro-

*) Poggend. Annal. XXVI. 310.
**) L. and E. Phil. Mag. I. 19.

matischen Objectivgläsern entsteht, wenn eine convexe und eine concave Fläche, die nicht Theile einer genau gleich großen Kugel bilden, und also eine sehr schmale Luftscheibe zwischen sich lassen, zusammengelegt werden. Das Phänomen zeigt sich, wenn ein heller Punkt, z. B. eine sehr kleine Lichtflamme, von der Oberfläche des convexen Glases reflectirt und das Auge dicht hinter diese Flamme gestellt wird, indem man zwischen letztere und das Auge einen kleinen Schirm stellt; die zusammengelegten Gläser werden so gehalten, daſs die Flamme umgekehrt und grün gefärbt erscheint, und die ganze Area des Objectivglases erfüllt. Hinsichtlich der Beschaffenheit der dadurch entstehenden gefärbten Ringe und ihrer Abänderungen muſs ich auf die Abhandlung nebst ihren Abbildungen verweisen.

Einfluſs der Temperatur-Veränderung auf doppelte Strahlenbrechung.

Mitscherlich's merkwürdige Entdeckung, daſs eine Temperatur-Veränderung ungleiche Ausdehnung in den Hauptrichtungen oder Krystallaxen von Krystallen, die nicht zum regulären System gehören, verursacht, berechtigte zu der Vermuthung, daſs bei diesen Körpern auch die doppelte Strahlenbrechung durch die Temperatur eine merkbare Veränderung erleiden werde. Auch bewies Mitscherlich auf eine eben so einfache als ingeniöse Art die Wirklichkeit dieser Idee durch Interferenz-Phänomene, die vermittelst polarisirten Lichts entstehen, wenn zwei, zu ungleichen Temperaturen erhitzte Lamellen desselben Krystalls einander so kreuzen, daſs ihre Krystallaxen einen rechten Winkel mit einander bilden. Da hierdurch nur ermittelt wurde, daſs der Unterschied zwischen der Refraction der beiden Strahlen, in die sich das Licht in einem doppelt brechenden Krystall theilt, bei Temperatur-Veränderung ungleich ausfalle, so blieb noch zu ermitteln

übrig, um wie viel die einzelne Refraction dieser beiden Strahlen verändert würde. Eine directe Untersuchung hierüber ist von Rudberg *) angestellt worden, und zwar mit denselben Prismen von Kalkspath, Bergkrystall und Arragonit, mit denen er seine früheren Versuche über absolute Refraction angestellt hatte. Die hierbei durch einen besonderen Apparat hervorgebrachte unveränderliche Temperatur-Differenz war 64°, und es wurde beim Kalkspath das sonderbare Verhalten beobachtet, daſs der am stärksten refrangibele Strahl durchaus keine merkbare Veränderung erlitt, während dagegen der weniger refrangibele bedeutend an Refraction zunahm. Beim Bergkrystall dagegen wird die Refraction beider Strahlen vermindert, wie es auch mit den drei Hauptstrahlen des zweiaxigen Arragonits der Fall ist.

Axen mit doppelter Refraction beim Glauberit.

Im Zusammenhang mit dem eben angeführten Versuch von Rudberg beobachtete Brewster eine bemerkenswerthe Erscheinung beim Glauberit, die im Ganzen mit den schon früher von Mitscherlich am Gyps gemachten Beobachtungen in Verbindung steht. Die Krystalle dieses Minerals haben bei ungefähr +15° zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für den rothen Strahl, aber nur eine für den violetten. Werden die Krystalle erhitzt, so gehen die beiden Axen des rothen Lichts immer mehr zusammen, und fallen bei einer gewissen Temperatur zu einer zusammen. Dieser Wärmegrad kann noch von der Hand gut ausgehalten werden; bei einem höheren Wärmegrad trennen sie sich wieder, und noch unter +100° hat der Krystall wieder zwei Axen von doppelter Strahlenbrechung für das rothe Licht, die sich aber nun so legen, daſs die

*) Poggend. Annal. XXVI. 291.

Ebene, in der sie sich befinden, rechte Winkel mit derjenigen, in der sie vorher lagen. Je mehr Temperatur erhöht wird, um so mehr entfernen die optischen Axen von einander. Bei Abnahme Temperatur gehen alle diese Erscheinungen wi rückwärts. Dasselbe ist mit allen den anderen färbten Strahlen der Fall, allein die Temperatur, der ihre doppelten Axen zusammenfallen, ist ung so dafs die für das violette Licht am meisten gegen einander neigen, und daher bei gewöhnl Lufttemperatur zu einer zusammenfallen. Kühlt daher den Krystall künstlich bis zu 1° ab, so man die Axe des violetten Lichts sich allmä zwei zertheilen, und der Krystall hat nun für Farben zwei Axen von doppelter Strahlenbrec Während er alsdann erwärmt wird, gehen die Axen des violetten Lichts zusammen, und in ihrer Ordnung nach einander die übrigen Fa zuletzt die der rothen; allein wenn diefs gesch sind die übrigen wieder an einander vorbei ge gen, und der Krystall hat wieder zwei Axen allen diesen, und bekommt sie zuletzt auch für rothen Strahl, wenn die Temperatur darüber aus geht. Ein diesem wahrscheinlich analoges hältnifs haben Herschel und Nörrenberg *) Borax beobachtet. — Hinsichtlich einer sehr int santen Strahlenbrechungs-Erscheinung im Arra die von Erman d. j. beobachtet worden ist, ich auf dessen Aufsatz verweisen **).

Strahlenbrechung im Borax und Arragonit.

Brewster ***) hat einen aus weifsem chi

Sonderbarer chinesischer Spiegel.

---

*) Poggend. Annal. XXVI. 308.

**) A. a. O. 302.

***) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I. 438.

nischen Metall verfertigten, 5 Zoll breiten chinesischen Spiegel beschrieben. Seine polirte Oberfläche hat eine Convexität, welche das abgespiegelte Object ungefähr in halber Gröſse darstellt. Im Mittelpunkt der unpolirten Rückseite hat er einen Knopf zum Halten. Auf dieser Rückseite befinden sich verschiedene zirkelförmige, in erhabener Arbeit aufgedrückte Verzierungen. Dieser Spiegel hat die sonderbare Eigenschaft, daſs, wenn man das davon zurückgeworfene Sonnenbild auf eine Wand fallen läſst, die auf der Rückseite befindlichen Figuren, vermuthlich als Schatten, in dem klaren Spiegelbilde sichtbar werden. Es entstand hier die Aufgabe, zu erklären, wie auf diese Weise die Figuren sichtbar werden können. Swinton, der diesen Spiegel geschickt hatte, glaubt, daſs sie davon herrühren, daſs die Figuren auf der Rückseite vermittelst Druck gegen eine Form gebildet seien, und daſs die polirte Oberfläche des Metalls, auf der sie sonst nicht sichtbar sind, dadurch eine ungleiche Dichtigkeit bekommen habe, wodurch eine ungleich vollständige Reflection des Lichtes entstehe. Brewster jedoch hält diese Erklärung nicht für die richtige, sondern glaubt, daſs die Figuren auf der convexen Seite des Spiegels entweder gravirt oder geätzt, und dann bei dem Poliren die Striche oder die Aetzung so polirt worden seien, daſs sie nicht anders als durch Zurückwerfung des Sonnenbildes sichtbar würden. Die auf der Rückseite aufgedrückten Figuren hätten dann nur zum Endzweck, zu zeigen, welche Art von Figuren der Spiegel gibt, um auf diese Weise die von einem und demselben Künstler verfertigten Spiegel von verschiedenen Figuren von einander unterscheiden zu können.

Photometer.

Potter *) hat ein auf ein ganz neues Pr
sich gründendes Photometer in Vorschlag geb
allein ohne Abbildungen ist es unmöglich,
einen Begriff zu geben.

Wärme. Ungleichheit der Wärmestrahlen in den ungleichen Theilen des prismatischen Farbenbildes vom Sonnenlicht.

Im vorigen Jahresbericht, p. 24., erwähnt
des verbesserten thermomagnetischen Apparats,
von Nobili und Melloni als empfindlichstes
moscop angewendet worden ist. Der Gebrauch
ses Apparats hat zu mehreren wichtigen Untersu
gen über die Wärme geführt, die ohne de
wahrscheinlich nicht ausführbar gewesen sein
den. Bei Untersuchungen über das Vermögen
Wärmestrahlen, durch verschiedene Media zu
hen, ist Melloni zu Resultaten gelangt, die
Aufmerksamkeit verdienen. Er untersuchte
das ungleiche Vermögen der Wärmestrahlen im
matischen Farbenbild durch eine dünne Schicht
Wasser zu gehen, je nachdem sie von ungle
Theilen des Farbenbildes kommen **). Beka
sind in dem vom Sonnenlicht erhaltenen pris
schen Farbenbild die wärmenden Strahlen in der
vertheilt, dafs vom Anfang des violetten Endes
Farbenbildes an sich ihre Menge allmälig zu
Maximum vermehrt, welches, je nach der Ma
woraus das Prisma besteht, entweder in oder
nächst an das Roth fällt, worauf die Wärmes
len abnehmend aus dem rothen Ende des Far
bildes herausgehen, wiewohl dieses Stück kürzer
als das zunehmende im Farbenbild. Es giebt
auf beiden Seiten des Maximums Stellen von g
cher Wärme oder sogenannte Isothermen. Me
loni suchte ein relatives Maafs der Quantität

*) Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. I. 174.

**) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 385.

auf ungleiche Stellen des Farbenbildes fallenden Wärmestrahlen zu erhalten, und untersuchte alsdann das Verhalten in dem aufserhalb des Farbenbildes befindlichen Stück, wo die Wärmestrahlen abnehmen. Hierbei bediente er sich eines Prisma's von Crownglas, welches die Eigenschaft hat, das Maximum der Wärmestrahlen in das rothe Farbenbild zu legen, und bestimmte dabei die Entfernungen von diesen, welche Isothermen sind mit einer jeden ihrer Farben im Farbenbilde, und theilte dieses Feld in sechs Zonen, von denen die erste isotherm ist mit Rothgelb, und die siebente mit Violett. Als er aus diesen Zonen nach einander Strahlen durch eine 1 Millimeter dicke Wasserschicht, die zwischen sehr dünnen, ebenen und parallelen Glasscheiben eingeschlossen war, gehen liefs, so ergab es sich, dafs die Wärmestrahlen von dem violetten Licht unvermindert hindurchgingen, und dann die Strahlen von den übrigen Farben um so gröfsere Verminderung erlitten, je gröfser ihre Quantität im Farbenbild war, so dafs zuletzt die Strahlen, die in die 6te Zone aufserhalb des Roths fielen und mit dem violetten Farbenbild isotherm waren, von der Wasserschicht ganz abgehalten wurden.

Folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate.

Stellen in und außer dem Farbenbilde.	Angaben des Thermoscops vor dem Durchgang durch das Wasser.	Desgl. nach dem Durchgang durch das Wasser.	Unterschied.	Verlust in 100 Theilen von der ursprünglichen Temperatur.
Violett	2	2	0	0,00
Indigo	5	4,5	0,5	0,10
Blau	9	8	1	0,11
Grün	12	10	2	0,17
Gelb	25	20	5	0,20
Rothgelb	29	21	8	0,27
Roth	32	20	12	0,37
Zone, isotherm				
mit Rothgelb . . .	29	14	15	0,52
Gelb	25	9	16	0,64
Grün	12	3	9	0,75
Blau	9	1	8	0,88
Indigo	5	0,5	4,5	0,90
Violett	2	0	2	1,00

Diese Zahlen, die eigentlich aus der Gröſse der Abweichung der Magnetnadel im Thermoscop deducirt sind, die mit der zunehmenden Temperatur nicht direct proportional ist, geben ziemlich richtige relative Zahlen zwischen Violett und Grün und den damit isothermen Zonen; allein von Grün und bis zu seiner isothermen Zone sind die Angaben des Thermoscops niedriger, als der Unterschied in der Quantität der Wärmestrahlen so, daſs z. B. nach einer ungefähren Berechnung die Zahlen in dem für Roth, oder im Maximum, zu 58, 25, 33, 0,57, nach der Ordnung in der Tabelle, hätten ausfallen müssen. Aber diese Abweichung bedeutet hier nichts, da das relative Maaſs schwerlich genau erhalten werden kann, und die Hauptsache ist, die Ungleichheit von Strahlen von ungleichen Stellen, die hier offenbar ist, zu beweisen.

Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media.

Melloni *) hat ferner seine Untersuchungen über den Durchgang der Wärmestrahlen durch ungleiche Media fortgesetzt, wobei es sich ergab, dafs die Oberfläche der Körper auf Strahlen von Licht und auf Strahlen von Wärme einen ganz gleichen Einflufs ausübt, dafs aber die Materie, so wie die Gröfse des Stücks derselben, durch welches die Strahlen gehen müssen, einen durchaus ungleichen Einflufs haben.

Hinsichtlich ungleich dicker Massen derselben Materie stellte Melloni folgende Versuche an: Aus demselben Spiegelglas wurden 4 Stücke ausgeschnitten, und dann so geschliffen, dafs die eine 2 Millimeter, eine 4, eine 6 und eine 8 Millimeter dick wurde; die Seiten wurden so parallel wie möglich gemacht, und die Oberfläche erhielt den höchsten Grad von Politur. Als auf diese Scheiben eine constant gleiche Quantität von Wärmestrahlen fiel, die wir mit 1000 bezeichnen, so kamen durch diese Scheiben, in der Ordnung ihrer Dünnheit, 619, 576, 558 und 549 Wärmestrahlen. Stellt man sich nun die dickste Scheibe in vier eben so dünne als die erste zertheilt vor, so findet man, wie viel Wärmestrahlen durch Hinzukommen einer jeden neuen Lage verloren gingen. Der Verlust beim Durchgang der Strahlen durch die erste ist 0,381 von ihrer Totalsumme; der Verlust in der zweiten ist 43 auf 619, d. h. 0,07, und auf gleiche Weise findet man, dafs er in der dritten 0,031, und in der vierten 0,016 ist. Hieraus ist folglich zu ersehen, dafs ein je längeres Stück vom Glase die Wärmestrahlen durchlaufen haben, um so weniger verliert das, was zurückbleibt, durch den Durchgang durch ein neues Stück. Stellt man den

*) Le Temps, 12. Febr. 1833.

Versuch mit vier gleich dicken Glasscheiben an, man sie, eine nach der anderen, über einand so wird der Verlust gröſser, als in dem vorher führten Versuche, weil sich dabei drei Zwische ten von Luft und Flächen mit Reflections-Ve bilden, die einen Theil der Strahlen zerstreuen. Verhältniſs, welches bei Glasscheiben von den genannten dünneren Dimensionen statt fand, relativ dasselbe, wenn die Masse des Glases ist, mit dem Unterschied, daſs die Verluste vie ſser sind. In drei Stücken Glas von 2, 4 Zoll Dicke waren die Verluste auf 1000 Str 484, 383 und 303, oder 0,516, 0,215 und vom Ganzen. Ein ähnliches abnehmendes Ve niſs wurde beim Durchgang der Wärmestrahlen ungleiche Schichten von Kolsaöl erhalten. — D Abnahme in der Progression des Verlust's haben Wärmestrahlen nicht gemein mit den Lichtstr bei welchen der Verlust, den sie durch die vie einander gelegten Glasscheiben erleiden, in constanten Verhältniſs zu der darauf fallenden zahl von Strahlen steht.

Was dagegen das Vermögen der Materie trifft, Strahlen von Licht und Strahlen von W durchzulassen, so ist es bei den verschiedenen terien sehr ungleich; so daſs das Vermögen Körpers, Wärmestrahlen hindurch zu lassen, in nem Verhältniſs zur Vollkommenheit seiner D sichtigkeit steht, und daſs viele Körper, die keine Durchsichtigkeit haben, für Wärmestrahlen durchdringlicher sind, als andere in dünnen Sch ten, und von vollkommner Durchsichtigkeit. U diese Durchdringbarkeit für die Wärmestrahlen einem technischen Ausdruck bezeichnen zu kön schlägt Melloni für solche Körper das Wort

therman vor, so wie man einen vollkommen durchsichtigen Körper *diaphan* nennt. Bei Aufsuchung einer anderen, den diathermanen Körpern gemeinschaftlichen Eigenschaft, glaubte Melloni zu finden, dafs bei nicht krystallisirenden Körpern das Vermögen, strahlende Wärme hindurchzulassen, in nahem Zusammenhang mit ihrem Refractionsvermögen stehe. In Betreff der Körper mit regelmäfsiger krystallinischer Textur, so findet man da zwischen diaphanen und diathermanen Körpern grofse Contraste, weil es unter ihnen vollkommen durchsichtige, die kaum einen Wärmestrahl hindurchlassen, und wieder andere gibt, die sie fast alle durchlassen. — Diese Eigenschaften sind constant, welche Quelle auch die Wärmestrahlen haben mögen, und sie sind noch bemerkenswerther bei niedrigen Temperaturen, wo man durch einen soliden Körper von mehreren Zoll Dicke die Wärmestrahlen von der blofsen Hand augenblicklich entdecken kann.

In folgender Tabelle sind verschiedene Körper aufgestellt in der Ordnung ihrer diathermanen Eigenschaft, ausgedrückt mit der Anzahl von Wärmestrahlen, die von hundert auffallenden hindurchgelassen werden.

Steinsalz, klar	92
Flintglas, klar	67
Schwefelkohlenstoff, farblos	63
Chlorschwefel, stark rothbraun	63
Doppelspath, klar	62
Bergkrystall, klar	62
Rauchtopas, klar, braun	57
Brasil. Topas, klar	54
Kohlens. Bleioxyd, klar	52
Crownglas, klar	49

Weiſser Achat, durchscheinend	35
Schwerspath, halb klar, adrig	33
Terpenthinöl, klar, farblos	31
Nuſsöl, gelb	31
Baumöl, grünlichgelb	30
Kolsaöl, gelb	30
Aquamarin, klar, bläulich	29
Borax, halbklar	28
Brasil. Turmalin, klar, grün	27
Copaiva-Balsam, dunkelbraun	26
Adular, halbklar, adrig	24
Aether	21
Gyps, klar	20
Schwefelsäure	17
Salpetersäure	15
Alkohol	15
Citronensäure, klar	15
Alaunkrystall, klar	12
Reines Wasser	11

Von allen diesen Körpern wurde eine 2 Millimeter dicke Schicht angewendet, und die Quelle der Wärmestrahlen war eine Argand'sche Lampe, die bei allen in einer Entfernung von ungefähr 1 Fuſs stand.

Bei Vergleichung der Scheibe von Alaun und der von Rauchtopas, rücksichtlich ihres Vermögens strahlende Wärme hindurch zu lassen, sieht man sogleich, daſs es zu ihrer Eigenschaft, diaphan zu sein, in keinem Verhältniſs steht. Melloni lieſs eine 48 Millimeter dicke Scheibe von Rauchtopas schneiden, die so wenig durchsichtig war, daſs bei vollem Tageslicht Buchstaben von grobem Druck, auf die sie gelegt wurde, kaum unterschieden werden konnten, und ferner eine $1\frac{1}{2}$ Millimeter dicke Scheibe von einem vollkommen diaphanen Alaun-

krystall. Die erstere liefs 54, und die letztere nur 17 Wärmestrahlen von 100 hindurch.

Bei der Frage, ob ein ganz undurchsichtiger Körper diatherman sein könne, bemerkt Melloni, dafs ein solches Beispiel noch nicht vorgekommen sei, dafs er aber bei roher Holzsäure und bei Peru-Balsam, die beide fast völlig undurchsichtig waren, eine merkbare Transmission von Wärmestrahlen gefunden habe. Diese Körper haben jedoch in sehr dünnen Schichten eine gewisse Durchsichtigkeit, so dafs ohne Zweifel ein gewisser Grad dieser Eigenschaft erforderlich ist, wenn ein Körper diatherman sein soll. Die Eigenschaft weniger durchsichtiger Körper, Wärmestrahlen leichter durchzulassen, ist schon vor Melloni beobachtet worden. Gottlieb Gahn pflegte zuweilen wissenschaftliche Freunde, die ihn in seinem Laboratorium besuchten, damit zu belustigen, dafs er sie, vermittelst eines gröfseren gewöhnlichen Brennglases, den Focus der Strahlen von einem Haufen brennender Kohlen auf die innere Seite der Hand richten liefs, wobei der glänzende Focus für das Gefühl nicht bemerkbar wurde. Als er aber darauf das klare Brennglas mit einem anderen, durch Braunstein fast bis zur Undurchsichtigkeit violett gefärbten vertauschte, brannte der Focus, wiewohl er kaum sichtbar war, so stark auf der Hand, dafs sie weggezogen werden mufste. Ich erinnere mich nicht, wie Gahn auf dieses Experiment geleitet wurde.

Aus der obigen Tabelle findet man übrigens, dafs Glas und Flüssigkeiten (Aether und Copaiva-Balsam ausgenommen) im Verhältnifs ihres Refractionsvermögens diatherman sind. Bei Krystallen dagegen findet sich kein solches Verhältnifs. Doppelspath und Weifsbleierz (kohlensaures Bleioxyd) bre-

chen das Licht sehr ungleich, sind aber un-
gleich diatherman. Uebrigens ist es gleichgül
welchem Verhältnifs die Ebene, nach welch
aus einem Krystall eine Scheibe ausschneid
dessen Krystallaxe steht. Auch verlieren in kr
lisirten Körpern die Wärmestrahlen nicht glei
mit der Zunahme der Dicke des durchlaufenen S
kes. Wir haben gesehen, dafs in den oben er
ten Beispielen vom Rauchtopas die Scheibe um
24fache vervielfacht werden konnte, ohne d
durch ihre diathermane Eigenschaft mehr als
57 auf 54 herabgebracht wurde. Eine 92
meter dicke Masse von Doppelspath liefs von
noch 53 hindurch, und hatte folglich, bei Vergle
mit dem in der Tabelle Aufgeführten, ¼ durch
46mal gröfsere Dicke verloren. Bei Steinsalz
kein Unterschied zwischen Scheiben von 2 und
30 bis 40 Millimeter Dicke zu bemerken *).

Melloni erstreckte ferner seine Versuc
den Einflufs, den, bei gleicher Materie, versch
Farben auf ihre diathermane Eigenschaft au
konnten, was er durch Anwendung von versch
gefärbtem Glas untersuchte. Tief Violett und
liches Roth liefsen, unter übrigens gleichen U
den, 53 von 100 Wärmestrahlen durch, Pur
51, Hochroth 47, Hellviolett 45, röthliches O
44, Hellblau 42, Dunkelgelb 40, Hochgelb 34,
gelb 33, Dunkelblau 33, Apfelgrün 26, M

*) Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Koch
Alaun, deren Krystalle zu dem regulären System gehör
diente wohl, bei ferneren Versuchen über diese Mate
Aufmerksamkeit auch auf die Anzahl von einfachen Ele
welche in die Zusammensetzung des krystallisirten K
eingehen, gerichtet zu werden.

grün 23, sehr Dunkelblau 19. Man sieht, dafs dies in keinem Verhältnifs zu dem oben Angeführten steht, in Betreff der ungleichen Eigenschaft der ungleich gefärbten Stellen im Farbenspiegel, eine Wasserschicht zu passiren, je nach den ungleich gefärbten Stellen, worauf sie sich befanden.

Der zuerst durch Seebeck's Versuche dargelegte Umstand, dafs das Maximum von Wärmestrahlen in dem prismatischen Farbenbild, je nach verschiedenen Materien, woraus das Prisma verfertigt ist, ungleich fällt, so dafs es z. B. bei Anwendung eines mit Wasser gefüllten Prisma's in die Gränze zwischen Rothgelb und Gelb fällt, erklärt Melloni, in Anleitung von vorher angeführten Versuchen, folgendermafsen: Die Wärmestrahlen der Sonne, die sich auf der vorderen Seite des Prisma's präsentiren, enthalten Strahlen von jeder Brechbarkeit; allein der Wärmestrahl, welcher denselben Refractions-Index wie der rothe Lichtstrahl hat, erleidet einen verhältnifsmäfsig gröfseren Verlust, als der Wärmestrahl, welcher die Brechbarkeit des rothgelben Lichtes besitzt, und dieser verliert mehr als der gelbe, u. s. w. Dieses mit der Abnahme der Brechbarkeit der Strahlen steigende Verhältnifs im Verlust strebt das Maximum von dem rothen Ende nach dem violetten zu versetzen, in dem Grade, als die Materie, woraus das Prisma gemacht ist, weniger diatherman ist, und auf diese Weise wird es vom Wasser zurück in den Anfang vom Gelb geworfen. Nimmt man dagegen Prismen von diathermaneren Stoffen, so mufs sich das Maximum immer mehr von dem violetten Ende entfernen, und Melloni fand, dafs mit einem Prisma von Steinsalz das Maximum der Wärmestrahlen so weit aufserhalb des rothen Endes fiel, dafs die Entfernung davon bis zu dem Ende des

Rothen eben so grofs war, wie die Entfernung zwischen dem Rothen und dem Blauen im Farbenbilde.

Diese nun angeführten Thatsachen in Betreff der verschiedenen Eigenschaften zwischen Wärme- und Lichtstrahlen machen allerdings die Theorie für diejenigen Strahlen, welche beide enthalten, verwikkelter. Und wie weit stehen wir nicht vergleichungsweise noch zurück mit der Kenntnifs von dem Theile der Strahlen, welche die Verwandtschafts-Verhältnisse ändern, und die ebenfalls nach für sie ganz eigenthümlichen Verhältnissen gebrochen zu werden scheinen. Es wäre in der That interessant zu erforschen, ob nicht das Maximum derselben durch Prismen von ungleichen Materien, eben so wie das Maximum für die wärmenden Strahlen verändert werde.

Radiation der Wärme von und zu Körpern.

Fox *) hat einige Versuche beschrieben über die ungleiche Schnelligkeit, womit Wärme, in der Luft oder im Vacuum, in einer gewissen Entfernung von einem Körper wegstrahlt, der von einer oder mehreren Hüllen umgeben ist, zwischen denen die Radiation ausgewechselt werden mufs. Aufser diesen Versuchen führt er einen an, der hier besonders genannt zu werden verdient. Er nahm zwei gleich grofse und gleich geformte zinnerne Kessel, von welchen die äufsere Seite des einen stark polirt, die des anderen dagegen mit Lampenrufs überzogen war. In beide gofs er gleich viel Wasser, und bedeckte dieses mit einer dünnen Lage von Oel, um jede Verdunstung bei Temperaturen in der Nähe des Kochpunktes zu verhindern. Beide wurden derselben Quelle von strahlender Wärme vor einem gleichförmigen und klaren Feuer ausgesetzt, mit der Sorg-

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 345.

falt, daſs sie beide gleich von den Strahlen des Feuers influirt wurden. Dabei ergab es sich, daſs in dem geschwärzten Kessel das Wasser 6½ Mal rascher verdunstete, als in dem blanken, welcher die Strahlen reflectirte. Als nachher der blanke in ein gröſseres Gefäſs gestellt wurde, dessen Auſsenseite mit Lampenruſs geschwärzt war, und zwischen dessen innerer Seite und der Auſsenseite des inneren Gefäſses sich ein Zwischenraum von ¼ Zoll befand, so wurde das Wasser in dem innern Gefäſse fast doppelt so schnell erhitzt, als wenn das Gefäſs ohne Umgebung war.

Ausdehnung liquider Körper durch die Wärme.

Eine weitläufige Reihe von Versuchen über die Ausdehnung verschiedener flüssiger Körper durch die Wärme ist von Muncke angestellt worden. Diese Körper sind: reines Wasser, Seewasser, Alkohol, Aether, Petroleum, liquides kaustisches Ammoniak von 0,9465, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Mandelöl. Muncke hat aus seinen Versuchen Formeln abgeleitet, welche das Gesetz ausdrücken sollen, nach welchem bei veränderter Temperatur, die Ausdehnung oder Zusammenziehung statt findet; hat ferner die Maxima von möglicher Ausdehnung und von höchster Dichtigkeit zu bestimmen gesucht, und hat in tabellarischer Form die zwischen den Beobachtungen interpolirten Resultate für eine gröſsere Anzahl Grade, theils über, theils unter 0°, aufgestellt. Ich kann hier diese weitläufige Arbeit nur erwähnen, sie findet sich ganz im I. T. der an die Petersburger Akademie von auswärtigen Gelehrten eingereichten Abhandlungen *).

Verhalten von

Im vorigen Jahresbericht, p. 23., führte ich meh-

*) Im Auszug und mit unabgekürzten Tabellen auſserdem im Pharm. Centralblatt, 3ten Jahrgang. No. 24 bis 30.

Wasser zur Oberfläche eines glühenden Körpers.

rere Untersuchungen an, die zuletzt angestellt w[illegible] den zur Erforschung des abweichenden Ver[illegible] bei der Verdunstung von Wasser, wenn es mit [illegible] tallflächen von sehr hoher Temperatur in Berü[illegible] kommt, im Vergleich mit seiner Verdunstung, w[illegible] die Temperatur dieser Metallflächen nur um [illegible] nige Grade den Kochpunkt des Wassers überst[illegible] so wie auch die auf Dampfmaschinen anwendb[illegible] Schlüsse, die man hieraus ableiten zu können gla[illegible] Perkins, von dem ich in den vorhergehenden J[illegible] resberichten viele auf diesen Gegenstand Bezug [illegible] bende Versuche anführte, hat seine Untersuchun[illegible] fortgesetzt *), und hat gezeigt, daſs auf der O[illegible] fläche von geschmolzenem Eisen das Wasser [illegible] ganz unbedeutend von der Hitze afficirt wird [illegible] obgleich eine heftige Explosion entsteht, wenn [illegible] schmolzenes Eisen in Wasser gegossen wird. [illegible] lieſs ferner Wasser in einem Gefäſs von Guſse[illegible] verdunsten, welches zuerst in Weiſsglühhitze, und [illegible] dann in abnehmend niedrigeren Temperaturen ge[illegible] ten wurde, und fand, daſs in einer gegebenen Zeit [illegible] Verdunstung in dem Grade gröſser wurde, als [illegible] die Temperatur erniedrigte, bis sie zuletzt bei [illegible] Temperatur, bei welcher sich das Wasser über [illegible] heiſse Metallfläche ausbreitet, äuſserst rasch wu[illegible] Perkins ist noch immer der Meinung, daſs d[illegible] in einer, über dieser Temperatur entstehenden, [illegible] nehmend gröſser werdenden Repulsion zwischen [illegible] Oberfläche des heiſsen Metalles und des Was[illegible] begründet sei, indem dadurch die Mittheilung [illegible]

---

*) L. and E. Phil. Mag. I. 378.

**) Sehr deutlich und in groſsem Maaſsstabe hat man [illegible] auf den Glashütten Gelegenheit, diese auffallende Erschei[illegible] zu beobachten, wenn die Arbeiter auf das geschmolzene G[illegible] in den Häfen Wasser schütten. W.

Wärme vom Metall zum Wasser immer mehr erschwert werde.

Die Meinungen über die Ursache dieser Erscheinung sind getheilt. Von mehreren Naturforschern wird diese Repulsion bestritten. Zur Lösung dieser Frage hat Buff *) sehr interessante Forschungen angestellt. Zuerst untersuchte er das Verhalten des Wassers zur Oberfläche des Gefäſses bei 100°. Es ist bekannt, daſs das Wasser in Metall bei einer niedrigeren Temperatur kocht, als in Glas oder Porzellan, und daſs man es mit Metallspähnen oder mit Kohlenpulver in Glas bei derselben Temperatur zum Kochen bringt, wie in Metallgefäſsen. Nach Buff's Erklärung rührt dieſs daher, daſs auf der glatten Oberfläche vom Glas das Wasser von allen Punkten gleich attrahirt wird, und daſs folglich kein Punkt vorhanden ist, von dem sich der Dampf vorzugsweise leichter bildet, wie es auf unebenen Flächen der Fall ist, wo es offenbar zufolge der Ungleichartigkeit der Form, z. B. der Zuspitzungen, Punkte von geringerem Attractionsvermögen geben kann. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, überzog er ein Porzellangefäſs mit einem Gemenge von Terpenthinöl und Kohlenpulver, und lieſs das flüchtige Oel im Sandbade abdunsten, so daſs auf diese Weise die innere Fläche der Schaale mit Kohlenpulver überkleidet wurde. Als darin Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, ging dieses gleichförmig und ganz so wie in einem Metallgefäſs vor sich, aus dem Grunde, weil der Wasserdampf sich leichter von den Kohlentheilchen, als von der glatten Oberfläche des Porzellans losmachte. — Wenn nicht dieser Ansicht entgegen, ihr

*) Annalen der Pharmacie. II. 220.

wenigstens an die Seite, kann eine andere gestellt werden. Bei und nahe unter seinem Kochpunkt ist das Wasser als ein Liquidum zu betrachten, welches mit Gas gesättigt ist, und dieses ist hier sein eignes Gas. — Wir können denselben Versuch mit Wasser, welches mit einem anderen Gase, z. B. Kohlensäuregas, gesättigt oder fast gesättigt ist, bei niedrigeren Temperaturen nachmachen. Wird Wasser, welches mehr als sein halbes Volumen Kohlensäuregas enthält, in ein Glas gegossen, so verliert es an der Oberfläche Kohlensäuregas durch Austauschung mit Luft; aber ohne Aufbrausen. Bringen wir nun Sand, Kohlenpulver, Sägespähne, nachdem sie zuvor durch Wasser von Luft wohl befreit worden und noch mit Wasser gemengt sind, auch die Temperatur des Kohlensäurewassers haben, in dieses hinein, so entweicht das Kohlensäuregas sogleich mit heftigem Aufkochen, wie aus dem Gebrauch, gegohrne Getränke durch Zuckerpulver aufbrausen zu machen, Jedermann bekannt ist, und jenes von den zu Boden gefallenen Sandkörnern ausgehende Kochen fährt noch mehrere Stunden lang abnehmend fort. Der Unterschied zwischen dieser Erscheinung und dem Kochen von Wasser bei +100° besteht darin, daſs hier keine andere Ursache zum Entweichen des Gases vorhanden ist, als die Gegenwart des fremden unebenen Körpers. Das Gas hat keine Tension zum Entweichen, besonders wenn man über der Oberfläche der Flüssigkeit Kohlensäuregas stehen läſst, und dennoch wird es mit einer positiven Kraft vom Wasser ausgetrieben, welches ohne diesen Contact Verwandtschaft genug besitzt, es zurückzuhalten, und welches, getrennt von den Sandkörnern, dasselbe wieder absorbirt. Hierin liegt also deutlich etwas Anderes, als in Buff's Erklärung

angedeutet wird; es liegt etwas darin von derselben Natur, wie das Vermögen des Braunsteins, Silberpulvers etc., das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zu scheiden, was von polirten und blanken Stücken schwach oder wenig bewirkt wird. — Nach dieser Ansicht kann das Kochen einer Flüssigkeit darin bestehen, daſs sie bei ihrem Kochpunkt mit ihrem eignen Gase gesättigt wird, welches starre Körper daraus zu entweichen bestimmen, wobei ihre eckige Form ihre Wirkung erhöht, gleich wie sie in umgekehrter Ordnung ihr Vermögen erhöht, bei einer bestimmten Temperatur die Vereinigung von z. B. Wasserstoffgas und Sauerstoffgas auf ihrer Oberfläche zu veranlassen. Nur hierdurch kann man den Umstand erklären, daſs ein Stückchen Papier, welches sich in einer ihrem Kochpunkt sehr nahe gehaltenen Flüssigkeit befindet, auf und nieder geführt wird, während die Flüssigkeit von einer Spitze des Papiers aus kocht. Mit diesen Bemerkungen will ich keinesweges Buff's einfache und sehr natürliche Erklärung widerlegen, sondern will nur darauf aufmerksam machen, daſs die Erscheinung vielleicht weniger einfach ist, als er glaubt.

Doch wir kehren zu Buff's Versuchen zurück. Er überzog die mit Kohle übermalte Schaale mit Kienruſs, welcher die Eigenschaft hat, Wasser von sich abzustoſsen; hinein gegossenes Wasser stand nun mit convexer Oberfläche darin und konnte nicht mehr zum Kochen gebracht werden, da die Attraction zwischen ihm und der Schaale aufhörte. Auf diese Weise machte er also bei 100° ganz dasselbe, was mit Wasser in einem glühenden Metallgefäſs geschieht. Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, daſs er einen Theelöffel nahm, Wasser hinein goſs und es über einer Lichtflamme erhitzte.

So lange noch Wasser übrig war, konnte er den Löffel mit der Hand halten, nachdem er aber die innere Fläche mit Lampenrufs berufst hatte und eingegossenes Wasser darin mit convexer Oberfläche stand, brannte der Löffel die Hand und das Wasser verdunstete nicht. „Die Ursache dieser Erscheinung," sagt er, „ist einfach; mit Aufhörung der Adhäsion zwischen der innern Seite des Gefäfses und der Flüssigkeit hat auch ihre Berührung aufgehört, daher verbreitet sich die Wärme leichter in das Silber, als sie sich dem Wasser mittheilt. Die Aehnlichkeit dieser Erscheinung mit dem Leidenfrost'schen Versuch ist offenbar." Buff gofs kochendes Wasser in eine glühende Silberschaale; das Wasser erhielt sich darin wenigstens um 1 Grad unter +100°, wiewohl es in heftiger Bewegung war und von dem glühenden Boden bisweilen ganz weggeschleudert wurde. — Diese niedrigere Temperatur kann, nach Buff's Meinung, im Wasser nicht auf dem Grunde entstehen, weil es nicht von strahlender Wärme afficirt wird; denn nachdem er das Wasser mit Indigo dunkelblau gemacht hatte, fand das Phänomen doch unverändert statt. Buff bemerkt im Uebrigen, dafs der Versuch, Wasser in einem glühenden Gefäfs zu halten, um so besser glücke, je wärmeleitender das Gefäfs sei, besser in Silber als in Platin; in Thontiegeln glücke er gar nicht. — Die von Perkins gegebene Erklärung betreffend, dafs die Erscheinung von einer Repulsion zwischen Körpern von einer gewissen höheren Temperatur abhänge, wofür er einen so sprechenden Beweis aus den im Jahresb. 1829., p. 60, erwähnten Untersuchungen entnahm, dafs nämlich das Wasser bei einer höheren Temperatur nicht durch eine Zoll weite Oeffnung ausströmen könne, so bestr…

tet. Buff diese Ursache, und zeigt durch einen sehr sinnreich ausgedachten Versuch, dafs das genannte Factum nicht in allen Fällen statt finde. Er nahm einen Flintenlauf mit noch einsitzender Schwanzschraube, befestigte in seine Mündung mittelst eines Korks eine gebogene Glasröhre und stellte den Lauf geneigt, das Schwanzschraubenende am höchsten, und die Mündung der gebogenen Glasröhre aufwärts. Durch letztere wurde Wasser in den Flintenlauf gegossen, so dafs es sowohl in demselben als in der Glasröhre eine kleine Strecke hoch stand. Das Zündloch war offen. Nun wurde die Schwanzschraube und ein Stück des Laufes zum Glühen erhitzt und das Wasser zum Kochen gebracht. War Perkins Angabe buchstäblich richtig, so durfte kein Wasserdampf durch das Zündloch gehen, sondern das Wasser mufste durch die Glasröhre ausgetrieben werden. Allein diefs war nicht der Fall, und der Dampf ging ganz ordentlich durch das Zündloch, so lange nicht das Kochen zu heftig wurde. Als nun der Flintenlauf so gewendet wurde, dafs das kochend heifse Wasser in das glühende Ende fiel, so wurden die Wasserdämpfe mit grofser Heftigkeit durch die Glasröhre ausgetrieben, durch das Zündloch aber sehr wenig und mit geringer Tension, so dafs für diesen Fall Perkins Beobachtung sich bestätigte. Buff hält dies alles für einen Beweis, dafs keine Repulsion statt finde, sondern dafs Alles nur von aufhörender Attraction abhängig sei, wodurch die unmittelbare Mittheilung der Wärme vom Metall zum Wasser erschwert wird. Schon Muncke erklärte die Erscheinung mit einem geschmolzenen Talg- oder Glastropfen, der von einer erhitzten Stelle eines Metalldraths zu den kälteren Theilen aufwärts steigt, aus einer Aufhörung der Attraction auf dem war-

men Theile, weshalb der geschmolzene Tropfen der noch vorhandenen Attraction des angränzenden Theiles gehorche, und also eine Repulsion nicht angenommen zu werden braucht. Inzwischen bei näherer Betrachtung des Phänomens ist auch dieser Theil nicht so einfach, wie es anfangs scheint. Eine Zoll hohe Wasserschicht, welche in einem Silbertiegel liegt, ohne zu kochen und ohne völlig 100° heifs zu werden, mag ihre Attraction zur Oberfläche des heifsen Metalls verloren haben; wäre es aber ein blofser Mangel an Attraction, ohne Mitwirkung einer positiven Kraft, welche beide von einander entfernt hielte, so würde die geringste andere Kraft, welche in derselben Richtung wie die Attraction wirkt, die Berührung wiederherstellen, die Schwere der Wasserschicht würde dann nicht überwunden werden, sondern würde das Metall und die Flüssigkeit mit einander in Berührung bringen. Der von Buff angeführte Versuch, wo beim Umwenden des Flintenlaufs das Wasser an das glühende Zündloch herabfiel und die Heftigkeit der durch die obere Oeffnung ausströmenden Wasserdämpfe einen Druck im Rohre anzeigte, ist, nach meiner Ansicht, ein sprechender Beweis dafür, dafs hier noch etwas positiveres, als die blofs passiv aufhörende Attraction mitwirkend sei. Buff erklärt ganz plausibel, warum in dem Zündloch die Tension des Dampfes so viel geringer war, als in der oberen Oeffnung; was aber erklärt werden sollte, war, wie es gekommen ist, dafs das flüssige Wasser nicht in tropfbar-flüssiger Form durch das Zündloch ausflofs, wozu ohne allen Druck schon seine blofse Schwere hinreichte, wenn nicht eine andere Kraft entgegengewirkt hätte. Hierbei möge bemerkt werden, dafs es der Neigung zur Adhäsion nicht bedarf, damit das flüssige Was-

ser durch das offene Zündloch in flüssiger Form ausfliefse, denn Quecksilber fliefst mit grofser Leichtigkeit durch feine Oeffnungen in Körpern aus, auf denen es mit eben so convexer Oberfläche steht, wie Wasser auf glühendem Metall. Nimmt man dann an, dafs eine solche Kraft eine mit höheren Temperaturen steigende Repulsion zwischen Körpern sei, die keine Vereinigungs-Neigung haben, so harmonirt diese Annahme vollkommen mit dem, was, wie uns die Erfahrung gelehrt hat, der Fall ist zwischen den gegenseitigen Theilen eines jeden Körpers, so dafs also zuletzt diefs dennoch die einfachste Erklärung bleiben möchte. Dafs Wasser, in ein glühendes Gefäfs gebracht, nicht völlig +100° annehmen sollte, selbst wenn es kochend eingegossen wird, möchte theoretisch unrichtig sein, wenn auch factisch richtig für ein offenes glühendes Gefäfs, worin Luftströme die Temperatur senken können; wenn aber, in einem glühenden Gefäfse eingeschlossenes Wasser 100° erlangt, und dann nur von der Oberfläche Gas abgibt, zufolge des mangelnden Einflusses von damit in Berührung befindlichen festen Körpern, nach den zuvor angeführten Ansichten über ihre Einwirkung, so scheint mir das Phänomen unter eine begreiflichere Form gebracht zu sein.

Siedepunkt eines Gemenges von zwei, nicht chemisch mit einander verbindbaren Flüssigkeiten.

Von Gay-Lussac *) ist eine Darstellung gegeben worden über die Veränderung im Kochpunkt, die entstehen kann, wenn zwei ungleich flüchtige Flüssigkeiten, welche sich nicht chemisch vereinigen, in einem Destillationsgefäfse mit einander erhitzt werden. Es ist bekannt, dafs die weniger flüchtige in dem Gase der flüchtigeren abdunstet, und dafs man zufolge dieses Umstandes, mit Wasser weit weniger

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 396.

flüchtige Liquida, wie z. B. Quecksilber, [illegible]
Oele u. s. w., überdestilliren kann. Bei einem
menge von zwei Flüssigkeiten, die keinen chemi[illegible]
Einflufs auf einander haben, entsteht das K[illegible]
an ihrer Berührungsfläche; der Kochpunkt kann
riiren, er mufs aber zwischen zwei Punkte f[illegible]
welche sind der Kochpunkt der flüchtigeren [illegible]
sigkeit und die Temperatur, bei welcher die S[illegible]
der Tension der beiden Flüssigkeiten, jede für [illegible]
genommen, das Gleichgewicht mit dem Druck [illegible]
Luft hält, und diese Temperatur fällt folglich
so mehr unter die erstere, je näher an einander
Kochpunkte der Flüssigkeiten liegen. Zur K[illegible]
nifs dieses Punktes gelangt man, wenn man sich
den Grund vorausgehender Beobachtungen ein [illegible]
gramm von einer krummen Linie macht, welche
Temperaturen zu Abscissen, und die Summe [illegible]
Flüssigkeits-Tensionen, die einer jeden Tempe[illegible]
entsprechen, zu Ordinaten hat.

Tension der Quecksilberdämpfe.

Avogrado *) hat die Tension des Quecksil[illegible]
zwischen +100° und seinem Siedepunkt +360° [illegible]
bestimmen gesucht, und zwar auf folgende W[illegible]
der kürzere Schenkel eines Hebers wurde mit [illegible]
Kugel geschlossen, diese Kugel enthielt ungefähr
halbes Volumen Luft, oder etwas darüber, [illegible]
schlossen durch Quecksilber und zu demselben [illegible]
tigkeitszustand gebracht, wie die umgebende [illegible]
Luft. Wenn das Volumen dieser Luft bekannt
und die Kugel einer erhöhten Temperatur ausge[illegible]
wird, so dehnt sich die Luft nach dem bek[illegible]
Verhältnifs aus und bekommt noch eine A[illegible]
nung darüber durch das sich bildende Queck[illegible]
gas. Diese Ausdehnung suchte Avogrado zu [illegible]

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 369.

stimmen und in entsprechende Barometerhöhen, die das Gas tragen konnte, zu verwandeln. Da jedoch dieser Theil für viele der Temperaturen einen geringen Bruch der Ausdehnung ausmachte, und da für den Druck der im offnen Schenkel wachsenden Höhe der Quecksilbersäule, sowohl für die Luft als das Quecksilbergas, Correctionen gemacht werden mufsten, da ferner durch den Druck stets ein Theil vom unbeständigen Gase in liquide Form condensirt wird, welcher Theil folglich nicht mehr zur Vergröfserung des Volumens des Gasgemenges beiträgt, so müfste es sonderbar zugehen, wenn nicht die aus Avogrado's Untersuchung abgeleiteten Resultate mit sehr grofsen Fehlern behaftet wären. Er hat eine Tabelle für jeden 10ten Grad zwischen 100° und 360° mitgetheilt. Nach dieser Tabelle ist die Tension des Quecksilbers in Millimeter-Barometerhöhe

bei +100°	—	0,03
150	—	1,43
200	—	19,30
250	—	103,78
300	—	302,33
360	—	655,77.

Lufthermometer.

Ein Luftthermometer von sehr leichter Anwendung, welches sich jedoch hier nicht ohne Figur anschaulich machen läfst, ist von Gay-Lussac *) beschrieben worden. An demselben Orte befindet sich von ihm die Beschreibung einer verbesserten Abänderung seines Instruments zum Messen der Ausdehnung, welche die Luft durch Abdunstung flüchtiger Körper in ihr erleidet, wofür ich ebenfalls auf die Beschreibung verweisen mufs.

Elektricität.

Die im vorigen Jahresb., p. 32., angeführten

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 435.

Fortgesetzte Versuche von Ohm.

Versuche von Ohm über den Zustand in der geschlossenen hydroelektrischen Kette, sind fortgesetzt worden *); er nahm dabei zum Gegenstande die Veränderlichkeit der hydroelektrischen Kette, und Versuche zur Bestimmung dieser Veränderungen; ferner das Steigen und Fallen der elektrischen Kraft (Wogen der Kraft) in dieser Kette, worin Ohm nicht mit den im vorigen Jahresb., p. 33., angeführten Ansichten von Fechner übereinstimmt; den Widerstand gegen den Uebergang des elektrischen Stromes in Metallen, und den Ladungszustand, in den diese kommen; und endlich den Einfluſs der vergröſserten Oberfläche des positiven oder negativen Metalles in Berührung mit der Flüssigkeit. In Betreff der Resultate verweise ich auf die Abhandlung.

Hydroelektrische Versuche von Marianini.

Marianini **) hat wieder einige Versuche beschrieben, die er für widerstreitend mit De la Rive's Ansicht von den hydroelektrischen Erscheinungen hält. Das Hauptmoment in diesen Versuchen ist folgendes: Man nimmt zwei Gefäſse, welche eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Lösung von Kochsalz in Wasser enthalten, setzt Zink in die eine, und Kupfer in die andere, und verbindet dann beide mit dem Metalldrath eines Multiplicators. Verbindet man dann die Flüssigkeit in beiden Gefäſsen mittelst eines Metallbogens, welcher an dem einen Ende einen Drath von Platin, und an dem anderen

*) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 21. 138. 257. V, 129. Der zuletzt citirte Theil ist eine besondere Abhandlung, um zu beweisen, daſs die in Körpern in gebundenem Zustand befindlichen EE, eben sowohl wie die freien, gegenseitig auf einander anziehend und abstoſsend wirken (?).

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 130.

ein Blech oder Blatt von demselben Metall hat, so entsteht eine fast doppelt so grofse Abweichung der Magnetnadel des Multiplicators, wenn das Blatt gegen das Zink, und der Drath gegen das Kupfer eingetaucht, als wenn der Bogen in entgegengesetzter Richtung gewendet wird, so dafs der Drath gegen das Zink, und das Blatt gegen das Kupfer zu stehen kommt. Man kann die Metalle im Glase umwechseln, und das Verhältnifs bleibt stets dasselbe, dafs nämlich die Abweichung am gröfsten wird, wenn sich die gröfsere Platinfläche mit dem elektropositiven Metall in derselben Flüssigkeit befindet. Dieser Versuch, der im Ganzen nur in zwei umgewandten Paaren besteht, ist leicht daraus begreiflich, dafs, je gröfsere Oberfläche das Platin in dem Zink-Platinapparat hat, um so vollständiger es den entgegengesetzten Strom des Kupferplatinapparats überwindet. — Allein in einigen Fällen fand Marianini entgegengesetzte Verhältnisse, die er aus dem Vermögen des Platins erklärt, die schon im Jahresb. 1830., p. 31., erwähnte Art elektrischen Zustandes anzunehmen und eine Zeit lang zu behalten.

Verhältnifs der Elektricität zur chemischen Affinität.

Im Laufe von 1830 gab Fischer in Breslau eine Broschüre heraus, betitelt: *das Verhältnifs der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität, in Versuchen dargestellt*, worin er zu zeigen sich bemüht, dafs der Zusammenhang zwischen chemischer Verwandtschaft und Elektricität, welcher die Basis für die elektrochemische Theorie ausmacht, ein Irrthum sei, ein Satz, welcher zu jener Zeit, vielleicht mehr als jetzt, durch A. de la Rive's wohl ausgeführte hydroelektrische Untersuchungen unterstützt wurde, in welchen letzteren dieser ausgezeichnete junge Naturforscher zu erweisen suchte, dafs die Elektricität von den chemischen Erscheinungen

erregt werde, nicht aber ihre Ursache sei. Auf rein chemischem Wege suchte Fischer zu beweisen, dafs die Elektricität keinen Theil habe an dem Auftreten derjenigen Erscheinungen, welche von der Wahlverwandtschaft entspringen, so wie auch derjenigen, welche unmöglich ohne Hülfe der Elektricität erklärbar sind, wie z. B. die vielen Erscheinungen von Fällungen der Metalle auf einander. In dem im darauf folgenden Jahre erschienenen Jahresb. erwähnte ich nichts von dieser Arbeit, ungeachtet mir der Verfasser die Freundschaft erzeigt hatte, mir seine Broschüre mitzutheilen; denn ich glaubte, dafs diese Arbeit auf die fortschreitende Entwickelung der Wissenschaft ohne Einflufs sei. Ich führe sie jetzt darum an, weil sie Pfaff einer Prüfung unterworfen hat *), und seine Untersuchungen ihn zu entgegengesetzten Resultaten geführt haben. Für das Nähere verweise ich auf beide Arbeiten.

Elektromagnetische u. magnetoelektrische Phänomene. Versuche von Faraday.

Faraday's Abhandlung über die höchst merkwürdige Entdeckung, mit dem gewöhnlichen Magnet elektrische Erscheinungen hervorzubringen, deren allgemeine Resultate ich im vorigen Jahresb., p. 38, anführte, ist nun durch die Philosoph. Transactions für 1832 vollständig mitgetheilt worden **). Zu dem im vorigen Berichte Angeführten werde ich hier noch folgendes Corellarium aus seinen Versuchen anführen: „Wenn ein Metall oder ein anderer leitender Körper in der Nähe eines Magnetpols oder zwischen den beiden Polen eines Magnets in Bewegung gesetzt wird, so entsteht darin ein elektrischer Strom, dessen Richtung rechtwinklig ist gegen die der Be-

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. I. 129.

**) Uebersetzt in Poggendorff's Annalen, XXV. 91., und in den Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wegung, und der deshalb bei dem bekannten Phänomen von Rotations-Magnetismus bei einer, unter dem Einfluſs eines Magnets rotirenden Metallscheibe, sich der Richtung des Radius der Scheibe nähert.“ Durch diese Ansicht erklärt Faraday die im Rotations-Magnetismus beobachteten Erscheinungen, und dieser ist dadurch nun ganz unter die Klasse von Erscheinungen gebracht, die man magneto-elektrische zu nennen angefangen hat, um zu unterscheiden, wo der Magnet Elektricität erregt, von dem umgekehrten Verhältniſs oder den elektromagnetischen. Ich muſs hier auch einen Ausdruck in meinem letzten Jahresb., p 40, berichtigen, wo nach den damals bekannt gewordenen Nachrichten angeführt ist, daſs Faraday vermittelst des Rotationsmagnetismus so bedeutende fortfahrende elektrische Phänomene habe hervorbringen können, daſs man sie für eine Elektrisirmaschine halten könne. Es ist jedoch hier nur die Continuität der Erscheinung, welche sie Faraday mit einer Elektrisirmaschine zu vergleichen veranlaſste; und er selbst führt an, daſs er damit keine andere Erscheinung eines anhaltenden elektrischen Stromes, als den permanenten Einfluſs auf die Magnetnadel des Multiplicators habe hervorbringen können.

Versuche von Pixii.

Aber später ist es sowohl ihm als andern geglückt, noch andere Erscheinungen hervorzubringen. Der Apparat, welcher am besten geeignet scheint, anhaltendere und bedeutendere Phänomene von elektrischen Strömen durch den Einfluſs des Magnets zu erhalten, ist von Pixii, einem Instrumentenmacher in Paris, erfunden worden *). Er besteht erstlich aus einem Hufeisen-Magnet, welcher ungefähr

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 322. LI. 76.

34 Pfund trägt. Der Stahl, woraus er gemacht ist, ist im Durchschnitt rectangulär, 35 Millimeter breit und 10 Millimeter dick; der daraus verfertigte Hufeisen-Magnet hat 21 Centimeter Höhe und 2 Centimeter Abstand zwischen den Endstücken *). Diesen entspricht ein hufeisenförmig gebogenes cylindrisches Stück Eisen von 15 Millimeter im Durchmesser, dessen ebene Enden genau an die Pole des Magnets passen, und dessen Schenkel ungefähr 8 Centimeter hoch sind. Dieses Hufeisen ist mit einem 50 Meter langen und 18½ Loth schweren, mit Seide übersponnenem Messingdrath umwunden. Werden die Enden dieses Draths amalgamirt und so gebogen, daſs sie mit einer schwachen Federung auf einander halten, und darauf das Hufeisen aus weichem Eisen an den Magnet gehängt, so entsteht, wenn man ersteres plötzlich wieder abreiſst, und die Drathenden sich durch die Bewegung von einander entfernen, ein selbst bei Tage sichtbarer Funken. Allein dieſs ist nicht das Charakteristische von Pixii's Instrument. Den Magnet befestigt er in einen Apparat, durch welchen er, wie durch die Spindel einer Drehbank, in einer liegenden oder aufrechten Stellung in rotirende Bewegung gesetzt werden kann. In dieselbe Stellung, aber ganz unbeweglich, wird auch das unmagnetische Hufeisen gebracht, und dessen Enden dabei den Polen des Magnets so weit genähert, als es ohne Hinderung der Rotation des Magnets möglich ist. Die Enden des um das Hufeisen von weichem Eisen gewundenen Drathes werden zugespitzt und amalgamirt, und das eine der-

*) 14½ Centimeter ist gleich 5 Decimalzoll oder 6 gewöhnlichen Zollen. — Ein Centimeter enthält 10 Millimeter, wovon also 5 nahe ¼ eines gewöhnlichen Zolls ausmachen.

selben in ein kleines Gefäſs voll Quecksilber getaucht, dessen Oberfläche vollkommen blank sein muſs, während das andere, ohne zu berühren, dicht an die Oberfläche des Quecksilbers befestigt wird. Setzt man nun den Magnet in rotirende Bewegung, so entsteht zwischen dem Quecksilber und dem Kuferdrathende ein Strom von elektrischen Funken, und zwar um so stärker, je rascher der Magnet rotirt. Während hierbei der Magnet beständig in derselben Richtung rotirt, und folglich der Nordpol ein Mal von dem rechten Schenkel des umwundenen Eisens zu seinem linken, und ein Mal von seinem linken zu dem rechten geht, und eben so der Südpol, so wird der elektrische Strom, bei einer jedesmaligen Umdrehung des Magnets, in der einen Hälfte der Zeit entgegengesetzt dem in der anderen Hälfte, und dennoch heben sich diese entgegengesetzten Ströme einander nicht auf, sondern jeder Strom gibt seinen Funken mit einer solchen Schnelligkeit, daſs sie für das Auge den Eindruck eines einzigen Stromes machen. — Richtet man aber den Apparat so ein, daſs für eine jede halbe Umdrehung des Magnets die Leitung zu den Enddräthen herumgeworfen werden kann, nach demselben Prinzip wie in Ampère's bekanntem elektromagnetischen Apparat, so wird dadurch ein elektrischer Strom erhalten, welcher in den Dräthen unaufhörlich in derselben Richtung geht, und vermittelst dessen die chemische Wirkung der elektrischen Entladung besser constatirt wird. Hierbei fand es sich jedoch, daſs man zur Auswechselung nicht Quecksilber in Glasgefäſsen nehmen konnte, weil es durch die Schnelligkeit der Bewegung zuletzt herausgeworfen wird; sondern man erreichte den Zweck durch Anwendung von amalgamirten Scheiben von Kupfer oder Silber, auf denen sich

das Quecksilber fest erhielt. Durch diesen Apparat werden nicht allein Funken, sondern auch, wie von der elektrischen Säule, Stöſse in den Armen erhalten, wenn man die Hände in saures Wasser taucht, mit welchem die Leitungsdräthe in Verbindung gesetzt werden; man erhält ferner starke Wirkungen auf das Goldblatt-Elektrometer, und Flüssigkeiten werden damit eben so leicht wie mit der elektrischen Säule zersetzt, indem sich der eine Bestandtheil an dem positiven, der andere an dem negativen Pol ansammelt. Läſst man die Ampère'sche Auswechselung weg, so geht die chemische Zersetzung in Flüssigkeiten dennoch vor sich, aber auf die Art, daſs die eine halbe Umdrehung jedesmal das entgegengesetzte Product von der anderen halben erzeugt, so daſs man bei der Zersetzung von Wasser an jedem Drathende ein Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas erhält. — Ampère hat über Versuche mit einem noch gröſseren Apparat berichtet, dessen Magnet 220 Pfund trug, und dessen 1000 Meter langer, umsponnener Drath 4000 Windungen um das weiche Eisen machte; hierbei waren die oben genannten Wirkungen noch stärker und schöner. Es scheint noch nicht versucht zu sein, nach der Methode von Ten Eyk (Jahresb. 1833., p. 45.), den langen Drath in viele kürzere Spirale, die mit den gleichnamigen Polenden communiciren, zu vertheilen, wodurch unstreitig die chemische Wirkung verstärkt werden muſs. Es möchte keine übertriebene Vermuthung sein, daſs man künftig mit einem oder mehreren rotirenden Magneten werde Kali in seine Bestandtheile zerlegen, und Platin und Iridium schmelzen können; die Ausführung dieses Versuchs im Groſsen wäre so leicht, sowohl durch Magnete von groſser Dimension und Kraft, als durch eine

combinirte Anzahl davon, die vermittelst Wasserkraft zu einer beständigen und ungeheuren Quelle von elektrischer Kraft werden können. — Ich brauche kaum hinzuzufügen, wie dieses Verhalten, daſs die Bewegung eines Magnets die Ursache der Aufhebung von chemischer Verwandtschaft wird, der unumstöſslichste Beweis für den innigen Zusammenhang der chemischen Verwandtschaft mit der Elektricität und für ihre Bedingung ist.

Versuche von Nobili und Antinori.

Nobili und Antinori haben ihre Versuche über die magneto-elektrischen Phänomene fortgesetzt *). Durch ihre Forschungen sind mehrere interessante Facta dargelegt worden, zu denen allen indessen der Schlüssel in dem oben angeführten Corellarium von Faraday enthalten ist, und deren Details hier anzuführen ich für überflüssig halte.

Sturgeon **) hat ebenfalls verschiedene Untersuchungen über den Lauf von elektrischen Strömen in Scheiben, die unter dem Einfluſs von Magneten rotiren, angestellt. Diese Versuche scheinen ohne vorhergehende Kenntniſs von Faraday's Arbeit angestellt zu sein, die im Voraus deren Erklärung enthält und a priori deren Resultäte bestimmen läſst.

Elektromagnet. Versuche von Sturgeon.

Sturgeon hat ferner einige interessante Versuche über elektromagnetische Verhältnisse mitgetheilt, die vorzüglich zur Absicht hatten, bei Exhibition der elektromagnetischen Rotation statt der Magnete weiches Eisen anzuwenden, welches durch spi-

---

*) Poggend. Annalen XXIV. 621. Annales de Ch. et de Ph. L. 280., und in dem April-, Juli- und Octoberheft der Antologia, wovon besondere Abdrücke ausgegeben sind.

**) Philosoph. Magaz. and Annals of Phil. XI. 195. 324., und L. u. E. Phil. Mag. I. 31.

ralförmige Umwindung mit dem elektrischen Leitungsdrath in einen weit stärkeren Magnet verwandelt wird, als man durch einen vorher magnetisirten Stahlmagnet erhalten kann *). Auch hat er den im vorigen Jahresbericht angeführten Versuch von Barlow, mit einer um eine Kugel gewundenen Spirale die magnetischen Erscheinungen des Erdballs nachzuahmen, abgeändert, und zwar, wie mir scheint, auf eine sehr glückliche Weise. Sturgeon's Kugel war nicht von Holz, sondern von Gufseisen, und war um den mittelsten Theil überzogen mit 4 über einander gelegten, aber getrennten Spiralwindungen, deren gleichnamige Polenden in ihren runden Kupferstücken vereinigt wurden, welche an einer hölzernen, durch die Kugel gehenden Axe befestigt waren, um welche erstere gedreht werden konnte. Diese Kupfer-Rundelle berührten mit ihrem untersten Rande kleine Quecksilberschälchen, zu denen die Dräthe von einem hydroelektrischen Paar geführt werden konnten, und dadurch gestatteten, dafs die Kugel ohne Unterbrechung der Leitung um ihre Axe gedreht werden konnte. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs die Erscheinungen der Einwirkung dieser Kugel auf die Magnetnadel ganz so waren, wie sie im Ganzen die Erdkugel angenommen hat; ein Umstand aber, der hierbei besondere Aufmerksamkeit verdienen möchte, war der, dafs die Polarität, gleich wie bei der Erde, nicht blofs über eine gewisse Area, deren Centrum in dem Pol ihres Aequators zu sein schien, ausgebreitet war, sondern dafs dabei auch verschiedene Punkte von einer entschiedneren Polarität, als die anderen, aber von

*) Poggend. Annalen, XXIV. 632., und Phil. Mag. and Annals of Phil. XI. 195.

derselben Art, zu bemerken waren, die also Fehlweisungen veranlafsten. Diese Pole mufsten von einer Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der Eisenmasse herrühren, und sie scheinen zu zeigen, wie durch eine entsprechende Ungleichförmigkeit in der Beschaffenheit der äufseren Rinde der Erde es mehrere stärker polarische Punkte in der Area um den Polpunkt des magnetischen Erd-Aequators geben könne, von denen die Fehlweisungen hergeleitet werden, so dafs also Hansteen's Idee, die Erscheinungen der Fehlweisung der Magnetnadel durch Annahme von mehr als einem polarischen Punkt zu erklären, gegründet sein kann, wiewohl sie, wie Hansteen selbst es erwiesen hat, nicht auf die Annahme von regelmäfsig entsprechenden Axen auszudehnen ist.

Wirkung der Temperatur auf den Magnetismus verschiedener Metalle.

Nach Pouillet *) verliert Eisen, d. h. kohlehaltiges oder Stahl, seine magnetische Polarität bei dunkler Glühhitze, Kobalt behält sie noch in einer Temperatur, welche über völlige Weifsglühhitze geht, Nickel dagegen verliert sie schon bei +350° oder der Schmelzhitze des Zinks, und Mangan ist nur bei einer Temperatur unter —20° bis 21° magnetisch.

Magnetstahl, der nicht an Polarität verliert.

Für Beobachtungen über den Erdmagnetismus ist es von grofser Wichtigkeit, die dazu angewandten Magnete von einer Polarität zu erhalten, die sich nicht allmälig vermindert. Kupffer **) macht in dieser Hinsicht den Vorschlag, dem Magnetstahl künstlich so viel von seiner erlangten Polarität zu nehmen, als dadurch geschehen kann, dafs man ihn zuerst rasch einige Male in kochendes Wasser taucht,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 122.

**) L. and E. Phil. Mag. I. 129.

und ihn dann bis zu —25° und 30° abkühlt, wor-
auf er die noch übrige Polarität behalte.

Erd-Magnetismus.

Moser *) hat eine Abhandlung über die Be-
stimmung der absoluten magnetischen Kraft der Erde
mitgetheilt, deren rein mathematische Natur hier kei-
nen Auszug gestattet. Er macht im Uebrigen auf-
merksam auf diejenigen Fehler im Resultat, welche
mehr, als man zu vermuthen scheint, mit der Berech-
nung von der Geschwindigkeit der Schwingungen
verbunden sein können.

Riefs **) hat eine Abhandlung über die Be-
stimmung der örtlichen Inclination der Magnetnadel
mitgetheilt, ebenfalls von so mathematischem Inhalt,
dafs ich mich mit der bloſsen Hinweisung begnügen
mufs.

Methode, die Schwingungen der Magnetnadel mit Genauigkeit zu beobachten.

Eine verbesserte und genauere Methode, die
Schwingungszeiten der Magnetnadel zu beobachten
und die Gröfse ihrer Abweichungen zu messen, an-
wendbar nicht allein auf die Messung der Intensität
des Erdmagnetismus, sondern auch auf die Beobach-
tung der täglichen Veränderungen der Magnetnadel
und auf Intensitäts-Vergleichungen zwischen elek-
trischen Strömen, ist von Gaufs ***) beschrieben
worden. Statt dünner feiner Nadeln wendet er
Fufs lange vierseitige Stahlstäbe an, die an einer
Anzahl von 20 bis 30 St. Cocons-Fäden von
Fufs Länge aufgehängt sind, und wie das zu glei-
chem Zwecke bestimmte Instrument von Gambey
eine Hülse von Messing tragen, in welche die Stahl-
stäbe gelegt werden. Der Stab ist von einer cylin-
drischen Dose umgeben, worin er frei schwingt

*) Poggend. Annalen, XXV. 228.
**) A. a. O. XXIV. 193.
***) Astronomische Nachrichten No. 238.

kann, und welche an der Seite vor dem Polende einen Ausschnitt hat. Auf diesem Ende sitzt ein Spiegel mit einem feinen Strich, der die magnetische Axe der Nadel bezeichnet, und dessen Stelle durch Schrauben justirt werden kann. Ein Fehler in seiner Stellung ist jedenfalls leicht zu bestimmen, wenn man die Nadel so hineinlegt, dafs die untere Seite nach oben kommt, und man nun ihre Stellung mit der vorhergehenden vergleicht. — In einer Entfernung von 16 Fufs ist ein Theodolith so aufgestellt, dafs die Axe der Magnetnadel eine Verlängerung der Axe des Tubus vom Theodolith bildet, wenn dieser genau in den magnetischen Meridian gestellt wird, und dabei ist über diesem ein Gradbogen angebracht, welcher sich, wenn er erleuchtet ist, in dem auf dem Ende der Nadel befindlichen Spiegel abspiegelt, und dadurch ein Maafs für die Gröfse der Oscillationen der Nadel wird. — Hierdurch hat man den Vortheil, dafs auf die Nadel kein störender Einflufs entsteht von Erwärmung durch die Nähe des Beobachters, oder durch Anbringung eines Lichtes zur Beobachtung einer an dem Pol der Nadel angebrachten Theilung. Ferner hat dieses Instrument auch den Vortheil, dafs durch Anwendung schwerer Magnetstäbe (Gaufs wandte $2\frac{1}{2}$ Pfund schwere an) die Schwingungen so langsam geschehen, dafs selbst für eine einzige Schwingung die Zeit mit Sicherheit gemessen werden kann, und dadurch die Intensitäts-Beobachtungen zu einer Genauigkeit gebracht werden, die sich der astronomischen Genauigkeit nähert.

Auf einer Zurückreise von Paris stellte Rudberg *) Untersuchungen an zur Bestimmung der Intensität der magnetischen Kraft in Paris, Brüssel,

*) K. Vet. Acad. Handl. för 1832. p. 1.

Göttingen, Berlin und Stockholm. In Betreff der Beobachtungs-Methode verweise ich auf seine Abhandlung. Nach einer Menge in Paris angestellter Beobachtungen fand er, dafs daselbst zu Anfang von 1832 die mittlere Inclination 67° 41′ war, oder gleich mit der, wie sie von Arago 1829 gefunden wurde. Da die Inclination in Paris von Arago im Aug. 1825 68° 0′ gefunden wurde, und nach v. Humboldt und Mathieu im Sept. 1826 67° 56′5 war, so ist daraus klar, dafs sie ihr Maximum überschritten hat. Die Inclination in Brüssel wurde, nach Versuchen von Quetelet, welcher an den Intensitäts-Beobachtungen Theil nahm, zu 68° 49′ genommen, in Göttingen zu 68° 13′, in Berlin zu 68° 16′; in Stockholm war sie, nach Rudberg's Beobachtung im Juli 1832 71° 40. Wilke fand sie 1768 fast 75°, und Hansteen im Juni 1828 71° 39′6. — Die Intensität war in Paris zu 1,000 angenommen, in Brüssel 1,0205, in Göttingen 1,0010, in Berlin 0,9982, und in Stockholm 1,0340. Diefs ist von dem von Hansteen 1828 gefundenen Resultat, =1,02811, um 0,00589 verschieden. Bei fortgesetzten Versuchen über die täglichen Veränderungen der Magnetnadel in Stockholm fand Ruberg für den Monat März 1833 ihre mittlere Abweichung 14° 55′ westlich, und ihre mittlere Neigung 71° 41′5.

Im J. 1829 hatte Quetelet durch eine ähnliche Untersuchung die Intensität in Berlin 1,00654 und in Göttingen 1,00625 gefunden, die in Brüssel zu 1,000 angenommen. Bei einer Vergleichung mit der Intensität in Paris fand er 1830 diese sich verhalten zur Intensität in Brüssel =1,0000 : 0,9697.

Kupffer *) hat eine Reihe von Versuchen über

---

*) Poggend. Annalen, XXV. 193.

die Inclination der Magnetnadel in Petersburg bekannt gemacht. Den 2. Dec. 1831 war sie 71° 9'9. Sie nimmt jährlich um ungefähr 4'0 ab und ist aufserdem einer täglichen Variation unterworfen; um 10 Uhr Morgens ist sie am gröfsten, und um 10 Uhr Abends am kleinsten; der Unterschied geht bis zu mehreren Minuten. Allein sie hat auch eine jährliche Variation; sie nimmt vom Ende September bis zum Anfang Mai zu, worauf sie wieder während der folgenden 8 Monate allmälig abnimmt.

Nach G. Fufs *) ist die Breite von Peking 39° 54' 9". Die Inclination der Magnetnadel war daselbst im Dec. 1830 54° 52'1, und ihre westliche Declination 1° 42' 57".

Allgemeine physikal. Verhältnisse. Wiederholung von Newton's Gravitations-Versuchen.

Bessel **) hat eine Wiederholung der Pendelversuche vorgenommen, aus denen Newton den Schlufs zog, dafs alle Materie von der Erde gleich angezogen werde. Durch die in neuerer Zeit gemachten Messungen der Länge des Secundenpendels ist diese Art von Versuchen zu einem hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden, und es wäre möglich gewesen, dafs sich nun Verschiedenheiten entdecken liefsen, welche mit Newton's höchst einfacher Vorrichtung nicht bemerkbar waren; diefs war die Veranlassung zu dieser Wiederholung. Bessel hatte in dieser Absicht einen Apparat aufgestellt, mit dem er kurz zuvor die Länge des Secundenpendels für die Breite des Königsberger Observatoriums gemessen, und sie zu 440,8154 Preufs. Linien gefunden hatte. Die Körper, mit denen nun Versuche angestellt wurden, waren Messing, Eisen, Blei, Silber, Gold, Zink, Meteoreisen, Meteorstein,

---

*) Poggend. Annal. XXV. 220.
**) A. a. O. p. 401.

Marmor, Thon, Quarz und Wasser, und das Resultat war, wie es Newton gefunden hatte, alle Materie gleich gravitirt. Die Mittel aus allen diesen einzelnen Messungen der Länge Secundenpendels gab sie um 0,0007 einer Linie ger an, als oben angeführt ist.

Endosmose. Untersuchungen über die Ursache der mit Namen Endosmose belegten Erscheinung, Theorie Magnus (Jahresb. 1829., p. 69.) geg hat, sind von Dutrochet *) mitgetheilt wo In demselben Jahresb. wurde auch eine Theorie Poisson angeführt, die im Ganzen mit der Magnus übereinkommt, die aber nur das Ein gen der einen Flüssigkeit durch die Membran in trachtung zieht, und das der anderen, als ohne flufs auf das Endresultat, unberührt läfst. Du chet, der eine Menge anderer Erklärungen vers indem er Gegenbeweise gegen Poisson's The die einzige die er kennt, zu finden suchte, ge in dieser Abhandlung zu einer richtigeren ph lischen Ansicht, bemerkt, was in Poisson's T rie fehlt, und bleibt, ohne eine bestimmte Th aufzustellen, bei Ansichten stehen, welche mit von Magnus aufgestellten Theorie übereinsti Er hat in dieser Abhandlung gezeigt, dafs die scheinung eine vollkommne Uebereinstimmung der Capillarität habe, und hat durch Versuche wiesen, dafs, wiewohl das Phänomen von de gleichen Reichhaltigkeit der Flüssigkeiten an lösten Stoffen abhängt, und sich zu dieser M proportional verhält, wenn man ungleich concen Lösungen desselben Körpers nimmt, das Verhä doch nicht dasselbe ist mit Lösungen von glei

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 411.

spec. Gewicht, aber von ungleichen Körpern, da z. B. von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, im Wasser gelöst, so dafs beide Lösungen dasselbe spec. Gewicht haben, ersteres unter gleichen Umständen weit langsamer hindurchgeht, als letzteres. Uebrigens findet man aus Dutrochet's Versuchen über diesen Gegenstand, dafs viele andere Umstände auf diese Erscheinung Einflufs haben, wie z. B. die Temperatur, die hier allerdings theils durch Oeffnung der Poren der Membran, und theils dadurch wirkt, dafs die Fluidität der Flüssigkeit dadurch vermehrt wird; diesen letzteren Wirkungen der Temperatur schenkte Dutrochet keine Aufmerksamkeit, und findet es daher sehr sonderbar, dafs eine Erhöhung der Temperatur, welche das Aufsteigen in Haarröhrchen vermindert, das Phänomen der Endosmose beschleunigt. Uebrigens möchten wohl auch in diesem Falle, bei einer und derselben Temperatur, die ungleiche Fluidität der Flüssigkeiten, der ungleiche Abstand der Lösungen von ihrem Sättigungspunkt mit dem aufgelösten Körper, die Auswechselung von Bestandtheilen zwischen den Körpern, welche durch Endosmose vermischt werden, und andere Umstände auf ihre Schnelligkeit in einer Art einwirken, die sich nicht mathematisch berechnen läfst.

Verdunstung aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser.

Magnus *) hat verschiedene Versuche über die im luftleeren Raum über Schwefelsäure statt findende Verdunstung von Wasser aus Haarröhrchen von ungleichem Durchmesser angestellt. Das allgemeine Resultat dieser Versuche ist, dafs die Senkung der Wasserfläche durch Verdunstung sich nicht direct wie der Durchmesser der Röhre verhält, sondern in Haar-

*) Poggend. Annalen, XXVI. 463.

röhrchen von geringerem Durchmesser gröfser ist, als in denen von gröfserem. Die Ursache dieses auffallenden Umstandes glaubt Magnus darin zu finden, dafs bei Verminderung der Flüssigkeit in der feineren Röhre sich das Zurückbleibende, zufolge der capillaren Attraction des Glases, über seine innere Seite ausbreitet und dadurch eine gröfsere Oberfläche bekommt. Magnus fand ferner, dafs, wenn an einer Röhre von gröfserem Durchmesser die Oeffnung enger gemacht wird, die Verdunstung im Vergleich mit der in der feineren noch langsamer geht.

Barometer. Wiewohl die Meteorologie zu einer anderen Abtheilung dieser Jahresberichte gehört, und also Barometer-Beobachtungen hier nicht aufgenommen werden, so gehört doch das Instrument selbst, als physikalisches, hierher. Zu seiner Vervollkommnung sind mehrere Versuche gemacht worden. Kupffer *) hat eine neue Einrichtung des Barometers beschrieben, die hauptsächlich bezweckt, die Länge der Quecksilbersäule in einem Heberbarometer genauer messen zu können. Auf Kosten der Royal-Society in London und in deren Lokal, hat Daniell **) ein Barometer eingerichtet, welches luftfreies Wasser enthalten, und durch die grofsen Veränderungen in der Höhe, die es durch den Wechsel des Luftdruckes erleidet, diese besser und schneller anzeigen sollte, als das Quecksilber-Barometer. Der Theil des Wassers, auf den der Luftdruck wirkte, war mit Oel bedeckt; anfangs ging das Barometer ganz gut, bald aber zeigte es Veränderungen, die zu erkennen gaben, dafs Luft hineingekommen war. Daniell vermuthet, dafs dickere Schichten von Oel

*) Poggend. Annalen, XXVI. 446.
**) L. and E. Phil. Journ. I. 387.

dies verhindern werden; da aber auch das Oel Luft aufnimmt, so kann dieses nur durch vermehrte Langsamkeit dieser Veränderung die Verschlechterung des Barometers verzögern. Für die Herstellung eines empfindlichen Instruments möchte doch stets am sichersten eine geneigte Stellung desjenigen Theiles am Quecksilber-Barometer passen, welcher über 0m,65 steht, wodurch man mit der Neigung nach Belieben, und so weit die Verlängerung des Instruments ausführbar ist, die Empfindlichkeit erhöhen kann. Poggendorff hat eine Beschreibung des Barometers von Pistor und Schiek gegeben *), welches er für eines der vollkommensten hält, und wovon auch das Observatorium der K. Akademie eins besitzt; ich glaube jedoch, daſs es noch Einiges zu wünschen übrig läſst. Bessel **) hat auf die Senkung aufmerksam gemacht, welche in dem Standpunkt eines ausgekochten Barometers nach Einlassung einer kleinen Luftblase und nach deren scheinbar vollständigen Wiederherauslassung entsteht, welche Senkung in einer Röhre von 7 Linien innerem Durchmesser ½ Linie betrug. Dulong ***) hat zu zeigen gesucht, daſs die Eigenschaft des Quecksilbers, in Barometern mit ebener Oberfläche zu stehen, davon herrührt, daſs es sich während des Auskochens mit einer gewissen Menge Quecksilberoxyd verbindet. Hier wäre zu bemerken, daſs eine geringe Menge Blei oder Wismuth dasselbe bewirkt; allein unstreitig beruht diese Eigenschaft zuweilen auch, gleich wie die, durch die Bewegung des Quecksilbers im Vacuum mehr oder weniger elektrisch zu werden,

---

*) Poggend. Annalen, XXVI. 451. Note.
**) A. a. O. XXIV. 451.
***) A. a. O. pag. 455.

auf Verschiedenheiten im Glase, woraus die Barometerröhre gemacht ist.

Eigene Veränderungen in der Atmosphäre.

Prout *) theilte bei der im Juni 1832 in Oxford gehaltenen Versammlung von englischen Naturforschern einige seiner Beobachtungen über das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft mit, die er kurz vor dem Ausbruch der Cholera in London, und während sie daselbst herrschte, untersucht hatte. Als Mittel von 86 Wägungen hatte er gefunden, daſs 100 engl. C. Z. Luft bei 0° Temperatur, und 30 engl. Zoll Barometerhöhe, 32,7958 englische Gran wiegen. Aber vor dem Ausbruch der Cholera wog die Luft, bei gleicher Temperatur und Druck, als Mittel von 44 Wägungen, nur 32,7900 engl. Gran, nach dem Ausbruch, als Mittel von 42 Wägungen, 32,8010; sie war also jetzt mit einem fremden Stoff vermischt, der $\frac{1}{100}$ Gran an Gewicht auf 100 engl. C. Z. ausmachte. Da in jeder der Zeiten die Wägungen, aus denen die Mittelzahl genommen wurde, um $\frac{5}{100}$ Gran variirten, so möchte wohl aus einer so geringen Verschiedenheit nichts mit Zuversicht zu schlieſsen sein, zumal wenn man zugleich das Gewicht des Apparats, in welchem die Luft bei der Wägung eingeschlossen war, in Betracht nimmt. — Von einem weniger guten Beobachter, als Prout, würde ich es nicht für der Mühe werth gehalten haben, dieses Resultat hier nur zu nennen.

Meteorsteine und Nordlichter.

Im Zusammenhang hiermit will ich einige von Ideler **) aufgestellte Vermuthungen über den Ursprung der Meteorsteine und die Natur des Nordlichts anführen. Nach ihm ist unsere Atmosphäre

*) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorol. VI. 123.

**) Ueber den Ursprung der Feuerkugeln und des Nordlichts, von Dr. J. L. Ideler. Berlin 1832.

ein Gemenge von fünferlei Stoffen; nämlich: 1) Stickgas, 2) Sauerstoffgas, 3) Kohlensäuregas, 4) Wassergas, und 5) allen den anderen Körpern, welche von der Erde abdunsten können, zu welchen Ideler Eisen, Kieselerde, Kalkerde, Talkerde und die anderen äufserst feuerbeständigen Körper rechnet, welche Bestandtheile der Meteorsteine ausmachen. Gleich wie sich in der warmen Jahreszeit das Wassergas plötzlich condensire, sich Gewitterwolken bilden und Regen falle, so bilde sich, wenn Eisengas, Kieselgas, Olivingas und andere Gase ähnlicher Natur condensirt würden, eine Wolke, aus welcher Blitze hervorbrechen, und woraus einer oder mehrere Meteorsteine herabregnen. — Das Nordlicht ist ein elektrischer Dunst von condensirtem Eisengas, welches sich in Säulen anordnet, welche der magnetischen Polarität der Erde gehorchen und selbst auf die Magnetnadel einwirken. — Diese Hypothese ist weder schlechter noch besser als die, welche vor bereits 11 Jahren (Jahresb., 1823, p. 22.) von einem sehr ausgezeichneten Physiker aufgestellt wurde, dafs nämlich das Nordlicht eine von den Vulcanen der Aleutischen Inseln ausgeworfene eisenhaltige Asche sei.

Allgemeine chemische Verhältnisse. Gestalt der Atome.

Ueber die Gestalt der Atome sind mehrere Speculationen versucht worden. Den Anfang einer Abhandlung über diesen Gegenstand hat Baudrimont mitgetheilt *), und in der Pariser Akademie hat Gaudin eine Abhandlung darüber gelesen; da aber Baudrimont ausdrücklich nicht eher eine Beurtheilung verlangt, als bis er eine Reihe von Abhandlungen bekannt gemacht habe, und die von Gaudin noch

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 198.

nicht publicirt ist *), so beschränke ich mich auf diese bloſse Anzeige.

Die atomistische Theorie und die Isomorphie in Frage gestellt.

Die Lehre von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen, und die darauf beruhende Lehre von der Isomorphie ist von Karsten **), dessen Arbeiten in der Metallurgie vortheilhaft bekannt sind, einer Revision unterworfen worden, woraus er den Schluſs zieht, daſs diese Lehren nichts weniger als gegründet, oder aus der Erfahrung, die wir bis jetzt haben, hervorgegangen seien.

Sein Ideengang ist ungefähr folgender: Man sagt, die Kieselerde besteht aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff. Man kann eben so gut sagen, sie besteht aus einem Atom von jedem Element, oder sonst jede beliebige Zahl annehmen. Wer hat ein Atom gesehen, was berechtigt anzunehmen, daſs es Atome gibt? Die Erfahrung lehrt, daſs sich der Kiesel mit einer unveränderlichen Portion Sauerstoff verbindet; diese relativen Quantitäten nennen wir Mischungsgewichte, und da der Kiesel nur in einem Verhältniſs Sauerstoff aufnimmt, so ist es ein reiner Erfahrungssatz, daſs die Kieselerde von jedem Element ein Mischungsgewicht enthält. Dasselbe ist der Fall mit der Schwefelsäure, wiewohl es Karsten für verzeihlicher hält, in dieser 1 Atom Schwefel und 3 Atome Sauerstoff anzunehmen, weil der Schwefel mehrere Oxydationsstufen hat, und die Sättigungscapacität der Säure in ihren verschiedenen Sättigungsverhältnissen besser damit übereinstimmt, als die der Kieselerde, welche, nach Karsten's Art zu rechnen und zu urtheilen, nicht weniger als 14 Sätti-

---

*) Journ. de Chimie med. VIII. 737. enthält einige Sätze davon.

**) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. V. 320. 394.

gungsverhältnisse hat. „Offenbar," sagt er, „ist es eine ganz willkührliche und die Einfachheit bei Berechnungen störende Annahme, die Thonerde aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, die Kalkerde aber aus 1 At. von jedem Element zusammengesetzt zu betrachten. Zu diesen und ähnlichen Annahmen würde man nicht veranlafst worden sein, wenn man nicht in der Lehre von den bestimmten Proportionen, mit dem Begriffe von Mischungsgewicht, die für dieselbe fremde Vorstellung von Atomen eingemischt hätte." Dafs dieses aber ganz unrichtig war, beleuchtet Karsten durch folgendes Philosophem: „Wenn die Chemie, oder die Lehre von der Verbindung der Körper zu einem gleichartigen Ganzen, als reine Erfahrungs-Wissenschaft, die Umstände untersucht, unter denen sich die Körper im Allgemeinen durch Mitwirkung des Wassers oder der Wärme vereinigen; wenn sie die Gewichtsverhältnisse bestimmt, nach welchen für jeden Fall die Verbindung vor sich geht, und wenn sie die Eigenschaften der neugebildeten Verbindung untersucht, nämlich diejenigen, die sich bei ihrer Wiederzerstörung darbieten, nicht diejenigen, *welche ihrem fortdauernden Bestehen angehören*, so hat sie *keinesweges* von der *Ursache* der Vereinigung im Allgemeinen, oder davon, dafs sie nach bestimmten Verhältnissen geschieht, Rechenschaft zu geben." — Nachdem Karsten auf diese Weise nicht allein die Atom-Lehre, die man versucht hat, verworfen hat, sondern auch die Idee, durch ähnliche Vorstellungen zu einiger wahrscheinlichen Kenntnifs der Ursache zu gelangen, warum die Erscheinungen, wie wir sie beobachten, so vor sich gehen, kommt er zu seinem eigentlichen Stein des Anstofses, der Isomorphie, die natürlicherweise fallen mufs, wenn ihr die Basis, worauf sie

ruht, entrückt worden ist. Von dieser billigt er weiter nichts, als das Vermögen gewisser Körper, sich einander ohne Form-Veränderung zu substituiren, welche Entdeckung er Fuchs zuschreibt, da dieser bei der Analyse des Gehlenits annahm, dafs die *Kalkerde* vom *Eisenoxyd* vertreten werden könne, was jedoch bei der Frage von Substitution, ohne Aenderung der Form, ein Irrthum ist. — Indem Karsten Mitscherlich's ausgezeichnete Entdeckung der Isomorphie, und die von ihm während eines Zeitraums von fast 15 Jahren gegebenen tiefsinnigen Entwickelungen dieser Lehre, widerlegt, erzeigt er ihm die Höflichkeit, ihn nicht als theilhabend an dieser verwerflichen Lehre zu nennen. Als Beweis der Grundlosigkeit der Isomorphie wird angeführt, dafs Körper, die mit Recht oder Unrecht als aus einer gleichen Atomen-Anzahl von Elementen zusammengesetzt betrachtet werden, in unvereinbaren Formen krystallisiren. Den einzigen Einwurf hat hierbei Karsten weggelassen, dafs Körper, die blofs aus einer Art von Atomen, d. h. einfachen, bestehen, wie z. B. Schwefel, ebenfalls in unvereinbaren Formen anschiefsen. Allein dieses Verhalten konnte angewendet werden, um Licht über den Gegenstand zu verbreiten. Statt dessen wiederholte er Analysen von Granaten und Vesuvianen mit gleichen Resultaten wie Andere, und entnimmt aus der Dimorphie dieser gleichartig zusammengesetzten Mineralien das Todesurtheil für die Isomorphie. Zuletzt kommt er zu dem, seiner Meinung nach, entscheidenden Satz, dafs, wenn die Atomlehre und die darauf basirte Isomorphie gegründet wären, so müfste das spec. Gewicht der Verbindung ein Medium vom spec. Gewicht ihrer in die Verbindung eingehenden Bestandtheile sein. Da Viele, welche über den schon vor Karsten bear-

beiteten Gegenstand, nämlich die Abweichung des spec. Gewichts der Verbindungen von dem aus dem spec. Gewicht der verbundenen Körper abgeleiteten Mittel, nachgedacht und darin vielleicht einen neuen Beweis gefunden haben für die Veränderlichkeit in Form und Gröfse der Zwischenräume bei einem aus Atomen zusammengesetzten Körper, durch Umlegung der Atome auf andere Weise, wovon Aenderung des Volums und specifischen Gewichts nothwendige Folgen sind, meiner Darstellung von Karsten's Beweisgründen mifstrauen könnten, so will ich hier seine eigenen Worte anführen: „Am allerwenigsten wird die Idee von der Zusammensetzung der Körper aus Atomen durch die räumlichen Verhältnisse der Mischung unterstützt, die sich durch ihr specifisches Gewicht offenbaren. Dafs der zusammengesetzte Körper das Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile haben müsse, ist eine durchaus nothwendige Folge der atomistischen Vorstellungsweise, wie sehr man sich auch bemüht, aus der Anordnung der Atome und der Verschiedenheit ihrer Lage ein entgegengesetztes Resultat zu ziehen. Immer liegen die Atome neben einander, und auf welche Weise diefs auch geschehen mag, so kann man daraus wohl ein ungleiches räumliches Verhältnifs, aber niemals eine Abweichung vom Mittel aus dem spec. Gewicht der Bestandtheile begreifen." Nach dieser Philosophie hat Karsten in tabellarischer Form die spec. Gewichte einer Menge von einfachen und zusammengesetzten Körpern aufgestellt und die bei der Verbindung entstandene Volum-Veränderung berechnet, wobei er auf dieselbe Unregelmäfsigkeit, auf dieselbe Unmöglichkeit stiefs, dieses Verhalten gegenwärtig auf ein bestimmtes Prinzip zurückzuführen, wie seine Vorgänger. Ich habe nun die allgemeinen Resul-

tate, zu denen Karsten durch seine Forschungen geführt zu sein glaubt, angegeben. Daſs sie geradesweges denen widerstreiten, die nach meiner Ansicht aus den chemischen Erfahrungen abgeleitet werden können und müssen, ist überflüssig hinzuzufügen. Die Gründe für meine andere Ueberzeugung abzuhandeln, ist ein Bericht, wie dieser, nicht der rechte Ort; vielleicht wäre auch eine Darlegung derselben bei dem Grade von Entwickelung, den die Wissenschaft nun wirklich hat, nicht erforderlich. Nur darauf glaube ich aufmerksam machen zu müssen, daſs wenn man, wie es Karsten in dieser Abhandlung gethan hat, auf den Grund noch nicht hinweggeräumter Schwierigkeiten, den Werth einer Erklärung von Naturverhältnissen verkennen, und den Anfang einer solchen Erklärung verwerfen will, von der nicht vorauszusehen ist, wie weit sich ihre Ausdehnung mit der Zeit verfolgen läſst, man dadurch den einzigen Weg abschneidet, auf welchem die Entwickelung der Wissenschaft in solchen Theilen möglich ist, die nicht für Alle offen da liegen; und gewiſs werden es nicht Solche sein, denen die Wissenschaft für wichtige Fortschritte Dank schuldig werden wird. In Beziehung auf Karsten's Vermuthung, die Lehre von der Isomorphie widerlegt zu haben, möge mir auſserdem noch eine Betrachtung erlaubt sein. Bei den Versuchen, das Gebiet einer Wissenschaft durch Forschungen zu erweitern, fällt ein Theil derjenigen Antworten, welche die Natur auf des Forschers Fragen gibt, so gänzlich innerhalb der sinnlichen Fassungskräfte, daſs Männer mit gewöhnlichen Verstandesgaben sie eben so gut begreifen, wie die mit tieferem Sinne begabten. Allein die Natur gibt auch halbe Antworten, gibt Räthsel zu lösen, welche der tiefere Denker löst,

und die ihn zu Resultaten leiten, welche nicht unmittelbar von unseren äufseren Sinnen controlirt, und nur durch höhere Geistesfähigkeiten erlangt und ihrem Grunde nach erkannt werden können. Die Entfernung der Erde von der Sonne ist bekannt, wiewohl sie niemals mit der Landmesserkette gemessen worden ist. Wenn Galiläi's Richter den tiefen Forscher zwangen, die von ihm aufgedeckten Wahrheiten abzuschwören, so kam diefs daher, dafs nicht diese Richter, wie es Galiläi konnte, einsahen, welche Schlüsse mit Sicherheit aus Thatsachen gezogen werden konnten, die auch diesen nicht unbekannt waren.

Verhältnifs zwischen Atomen und Volumen.

Wir nehmen schon lange an, dafs die Atomgewichte der Körper und ihre Volumen in Gasform durch dieselben relativen Zahlen ausgedrückt werden. Englische Chemiker dagegen nehmen an, dafs das halbe Atomgewicht des Sauerstoffs einem Volumen in Gasform entspreche, denn sie halten es für ausgemacht, dafs das Wasser aus einem Atom von jedem Element bestehen müsse. Inzwischen ist ziemlich allgemein als Postulat angenommen worden, dafs in den Gasen einfacher Körper auf ein gleiches Volumen eine gleiche Anzahl Atome enthalten sei. Um dieses Postulat anzuwenden, hat Dumas schon vor längerer Zeit Versuche angestellt, nach einer ihm eigenthümlichen, ganz ingeniösen Methode die Atomgewichte durch Wägung der Gase flüchtiger Körper zu bestimmen. Diese Versuche, so wie die daraus hervorgegangenen Resultate habe ich bereits im Jahresb. 1828, p. 79., angeführt. Er hatte dabei gefunden, dafs das Quecksilbergas nur halb so schwer war, als es zufolge der Rechnung nach dem angenommenen Atomgewichte dieses Metalls sein sollte. Dumas hat diese Versuche nun auch auf den Phos-

phor ausgedehnt *), dessen Gas er dadurch doppelt so schwer fand, als es sein müfste, wenn die Phosphorsäure 2 Atome Radical enthält. Hieraus schliefst er, dafs diese Säure nur 1 Atom Phosphor enthalte, und dafs dieses doppelt so schwer wiege, als ich annehme; daraus folgt wieder, dafs das Phosphorwasserstoffgas nur ¼ seines Volumens Phosphor enthalte, und mit einer ihm eigenthümlichen Raschheit in den Schlüssen erklärt nun Dumas die Resultate, die er aus seinen früheren Wägungen verschiedener Chlorverbindungen gezogen hat, für unrichtig. Das Resultat dieses Wägungsversuches des Phosphorgases ist, dafs sein spec. Gewicht, auf 0° Temperatur und 0m,76 Druck reducirt, 4,355 sei. — Diefs hat ihm zu einer Discussion über die Methode, die Atomgewichte zu bestimmen, Veranlassung gegeben **). Die von mir angewandte Methode, von welcher mein Lehrbuch nicht blofs im Allgemeinen, sondern auch für jeden einzelnen Körper Rechenschaft gibt, erklärt Dumas für willkührliche, aber glückliche Vermuthungen, die verleitend wären durch die scheinbare Bestätigung, die ihnen die Isomorphie gegeben hätte, welche doch, nach Entdeckung der Dimorphie, unzuverlässig sei. Demnach würden nur zwei andere Methoden übrig bleiben, welche die Wissenschaft französischen Chemikern zu verdanken hat, nämlich die von Dulong und Petit angewandte Berechnung aus der specifischen Wärme, und die von Gay-Lussac angewandte Berechnung aus dem specifischen Gewicht der Gase. Gegenwärtig, fügt Dumas hinzu, bedienen sich die Chemiker zur Bestimmung der Atomgewichte der Körper nur der beiden

---

*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 211.
**) A. a. O. L. 170.

französischen Methoden, und von diesen vorzugsweise der nach dem specifischen Gewicht; wo diese nicht anwendbar sind, wendet man sich im Nothfall zur Isomorphie. Dumas hält es für ausgemacht, dafs die Phosphorsäure aus 1 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff bestehe, und äufsert die Hoffnung, dafs ihm die Chemiker in dieser Ansicht bald folgen, und auch für das Quecksilber ein solches Atomgewicht annehmen werden, dafs das Oxydul dieses Metalls aus 4 At. Metall und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Ich schätze Dumas's Bestrebungen und das daraus hervorleuchtende Genie sehr hoch, aber unmöglich kann ich die geringe Gründlichkeit billigen, womit er in diesem Falle zu Werke geht. Wir wollen die beiden, nach Dumas einzig zuverlässigen Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte der Körper einer Prüfung unterwerfen, und zwar zuerst die nach der specifischen Wärme. In meinem Lehrbuche habe ich der schon von Dulong beobachteten Abweichungen in Betreff des Silbers, Arseniks, Antimons, Tellurs und Kobalts erwähnt. Die vier ersteren wollen wir bei Seite setzen, und nur bei dem in allen seinen Verhältnissen, im spec. Gewicht, in der Oxydationsreihe etc. dem Nickel so ähnlichen Kobalt stehen bleiben. Wäre das aus seiner specifischen Wärme berechnete Atomgewicht des Kobalts das richtige, so wären die Oxyde des Kobalts nicht allein anders zusammengesetzt als die des Nickels, sondern es wäre auch ihre Reihe auf eine andere Art abnorm, die ohne Beispiel ist. Es ist zuweilen schwierig, das Richtige zu finden, aber meistens ist es nicht so schwer zu finden, dafs dieser oder jener Satz nicht der richtige sein könne. Dumas macht das Atom des Quecksilbers halb so

schwer, als ich es angenommen habe. Meine Annahme stimmt mit der specifischen Wärme überein, die von Dumas dagegen nicht. Es ist also klar, dafs die specifische Wärme hier ihr Entscheidungsrecht verliert, und dafs sie zu der Klasse von Umständen übergeht, die man mit Nutzen um Rath fragen kann, die aber allein für sich nichts beweisen. Ein neues Beispiel hiervon hat sich bei dem Wismuth herausgestellt. Ich hielt anfänglich das Oxyd desselben als aus einem Atom von jedem Element zusammengesetzt; als nachher seine specifische Wärme mit einer Zusammensetzung von 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff übereinstimmte, nahm ich die letztere an, aus dem Grunde, weil sie sich wenigstens auf eine Thatsache stützte, die andere aber eine blofse Vermuthung war. Nun werden wir weiter unten sehen, dafs das Wismuth eine mit dieser Annahme unvereinbare höhere Oxydationsstufe hat, die aber ganz im Einklang steht mit der blofs vermutheten Zusammensetzung des salzfähigen Oxyds des Wismuths, wonach das Atomgewicht nun umzuändern ist. Wir wollen nun zum relativen spec. Gewicht der Gase übergehen. Dumas *) hat auch das Gas des Schwefels gewogen; bei 0° Temp. und 0m,76 ist sein spec. Gewicht 6,617 oder gerade 3mal gröfser, als es, aus dem Atomgewichte des Schwefels berechnet, sein müfste. Dieses aber ist mit voller Sicherheit bekannt, sowohl aus den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, als aus den Zusammensetzungen der Schwefelmetalle und andrer Schwefelverbindungen. Meine Bestimmungs-Methode der Atomgewichte, die Dumas für arbiträr hält, steht in diesem Beispiel mit einer solchen Sicherheit fest, dafs

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 175.

Dumas selbst das Gewicht des Schwefelgases für eine Ausnahme erklärt. Wird aber eine Ausnahme zugegeben, so mufs man auch mehrere zugeben, und dann hat es mit der Unfehlbarkeit der Methode ein Ende. So steht es mit den, nach Dumas Meinung einzig anwendbaren Bestimmungs-Methoden der Atomgewichte. Die Wissenschaft ist Dumas für die von ihm dargelegten Resultate grofsen Dank schuldig, auch wenn sie eine andere Auslegung bekommen sollten, als er ihnen gegeben hat. Nach meinem Dafürhalten beweisen sie, dafs sich die specifischen Gewichte der einfachen Gase nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten, besonders was die unbeständigen Gase betrifft. Sie zeigen dabei, dafs das Volumen Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne; und in den nun bekannten Beispielen haben wir, wenn das Sauerstoffgas zur Einheit genommen wird, beim Quecksilber $\frac{1}{2}$, beim Phosphor 2, beim Schwefel 3. Wird das Quecksilber zur Einheit genommen, beim Sauerstoff 2, beim Phosphor 4, beim Schwefel 6. Eine Vermuthung über den Grund dieser multipeln Verhältnisse möchte noch zu frühzeitig sein. Indessen zeigt das Angeführte, dafs es keine absolute Bestimmungsmethode der Atomgewichte gibt; man hat Alles in Betracht zu ziehen, und was am sichersten zum Ziele führt, bleibt, alle die multipeln Verhältnisse zu studiren, nach welchen sich die Körper in mehr oder weniger zusammengesetzten Verbindungen vereinigen.

Atomgewichte.

Turner *) hat seine Versuche zur Prüfung der auf Thomson's Autorität in England angenomme-

*) Lond. and Edinb. Ph. Journ. etc. I. 109.

nen Atomgewichte, und über das mögliche multiple Verhältniſs derselben zu dem des Wasserstoffs fortgesetzt. (Vergl. Jahresb. 1831, p. 142.) Die Resultate, zu denen er gelangte, sind, daſs die Erfahrung das multiple Verhältniſs nicht bestätigt, und daſs folglich die danach von Thomson berechneten Zahlen mehr oder weniger unrichtig sind. Die zuletzt bestimmten Atomgewichte sind folgende, verglichen mit dem des Wasserstoffs, wobei ich auch meine Zahlen, nach derselben Vergleichung, hinzufüge:

	T.	B.
Stickstoff	14,00	14,186
Chlor	35,45	35,470
Barium	68,70	68,663
Silber	108,00	108,305
Blei	103,50	103,729.

Die Abweichung beim Silber ist zu groſs, als daſs sie nicht eine Incorrectheit auf einer oder der anderen Seite anzeigte. Hinsichtlich des Bleies, so glaubt Turner, daſs meine Bestimmungs-Methode durch Reduction mit Wasserstoffgas, practische Schwierigkeiten mit sich führe, und zieht es vor, ein bestimmtes Gewicht Bleioxyd in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daſs die Reduction des Bleioxyds keine Schwierigkeit bei der Ausführung hat, und da das Gewicht des weggehenden Sauerstoffs stets gerade zu 1,00 gerechnet wird, so kann im Resultat kein anderer, als ein Beobachtungsfehler entstehen; daſs aber, wenn Bleioxyd in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt wird, und in dem Atomgewicht der Schwefelsäure ein Fehler möglich ist, dieſs auf das Atomgewicht des Bleies influirt, wie gut auch sonst der Versuch ausgeführt sein mag. Hierzu füge man die Schwierigkeit, eine Schwefelsäure zu bekommen, die ohne

Zu-

Zurücklassung eines Fleckens verdunstet. Das Atomgewicht der Schwefelsäure habe ich dadurch bestimmt, dafs ich ein bestimmtes Gewicht Blei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelte, und dieser Weg ist wahrscheinlich unter allen der sicherste; allein dann mufs das Atomgewicht des Bleies auf andere Weise bekannt sein.

Untersuchungen über die Grenze der Wirkungen chemischer Reactionen.

Lassaigne *) hat es zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, die äufserste Grenze von Empfindlichkeit gewisser chemischer Reactionsmittel zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate:

Zu entdeckende Substanz.	Aeufserste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reactionsmittel.
Jod, frei	$\frac{1}{350'000}$	Stärke.
Jod in Jodkalium	d:o	d:o
D:o	d:o	Platinchlorid.
D:o	$\frac{1}{100'00}$	Salpeters. Silber.
D:o	$\frac{1}{100'00}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Chlor, in Kochsalz	$\frac{1}{1600'000}$	Salpeters. Silber.
D:o	d:o	Salpeters. Quecksilberoxydul.
— in Salmiak	$\frac{1}{3200'000}$	Salpeters. Silber.
Brom, frei	$\frac{1}{100'000}$	d:o
D:o	$\frac{1}{300'000}$	Salpeters. Quecksilberoxydul.
Schwefelsäure (mit Kali)	d:o	Salpeters. Baryt.
Kohlensäure (mit Natron)	$\frac{1}{80'000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D:o	$\frac{1}{20'000}$	Kalkwasser.
Phosphorsäure (mit Natron)	$\frac{1}{150'000}$	Barytwasser oder Barytsalz.
D:o	d:o	Salpeters. Silber.
D:o	$\frac{1}{40'000}$	Chlorcalcium.
Kalk (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{600'000}$	Oxals. Ammoniak.
D:o	$\frac{1}{100'000}$	Kohlens. oder phosphors. Alkali.
Baryt (mit Salpetersäure)	$\frac{1}{400'000}$	Schwefelsäure od. ein schwefels. Salz.
Strontianerde (mit d:o)	$\frac{1}{40'000}$	d:o
Kali (mit Schwefelsäure)	$\frac{1}{300}$	Platinchlorid.
D:o	$\frac{1}{400}$	Weinsäure.

*) Journal de Ch. med. VIII. 513. 577.

Zu entdeckende Substanz.	Aeufserste Menge davon, in Wasser gelöst.	Reactionsmittel.
Ammoniak (als Salz)	$\frac{1}{800}$	Platinchlorid.
Eisen (als Oxydulsalz)	$\frac{1}{8400000}$	Gallusinfusion.
D:o	$\frac{1}{400000}$	Cyaneisenkalium od. Hydrothionalkali.
Zink	$\frac{1}{80000}$	Cyaneisenkalium.
D:o	$\frac{1}{20000}$	Kohlens. Alkali.
Kupfer (als Oxydsalz)	$\frac{1}{100000}$	Kaust. Ammoniak.
D:o	$\frac{1}{60000}$	Blankes Eisen.
D:o	$\frac{1}{200000}$	Schwefelwasserstoff.
D:o	$\frac{1}{400000}$	Cyaneisenkalium.
Blei	$\frac{1}{35000}$	Schwefels. Salz.
D:o	$\frac{1}{200000}$	Kohlens. Alkali od. Schwefelwasserstoff.
Quecksilber (Oxydulsalz)	$\frac{1}{40000}$	Schwefelwasserstoff-Kalium.
Silber	$\frac{1}{800000}$	Salzsäure und Chlorüre.
Arsenik (als arsenige S.)	$\frac{1}{180000}$	Schwefels. Ammoniakkupfer.
Platin (Chlorid)	$\frac{1}{320000}$	Zinnchlorür.
Gold	$\frac{1}{64000}$	Zinn- oder Eisenchlorür.

In vielen Fällen haben sich diese Reactionen nicht sogleich gezeigt; es dauerte bisweilen Minuten, bisweilen Stunden lang, bis sie sich zeigten.

Dubail *), indem er die Grenze für die Reaction der Schwefelsäure mit Lackmus untersuchte, fand, dafs eine Flüssigkeit, die zwischen $\frac{1}{3000}$ und $\frac{1}{6000}$ Schwefelsäure enthält, der Schaale von rothen Zwiebeln (?) die Farbe ertheilt, welche gewöhnlich die Reaction der Schwefelsäure characterisirt; zwischen $\frac{1}{6000}$ und $\frac{1}{14000}$ entsteht eine rein rothe Farbe, und unter $\frac{1}{15000}$ entsteht keine Reaction. In Beziehung auf diese Reactionen hat Dubail die Frage abgehandelt, ob nicht bei der von Gay-Lussac vorgeschlagenen Methode, den Borax zu analysiren **), welche auf der Beobachtung des Momentes beruht,

*) Journal de Pharmacie XVIII. 425.

**) Jahresb. 1831, p. 156.

wenn die mit Lackmus gegebene Färbung der Flüssigkeit von Weinroth in obige rothe Farbe übergeht, eine solche Theilung der Base zwischen Schwefelsäure und Borsäure statt finde, wie nach Berthollet's Ansichten in dessen Statique chimique vorausgesetzt wird, welchen Umstand er aufserdem mit dem Versuche unterstützte, dafs man durch Auflösung von Borsäure in einer mit Lackmus gefärbten Lösung von schwefelsaurem Kali keine solche Farbenveränderung hervorbringen kann, wie sie durch Freiwerden von Schwefelsäure bedingt wird. Indem er diesen Gegenstand noch durch andere Beispiele zu erläutern sucht, glaubt er zu dem Resultat gelangt zu sein, dafs die Verwandtschafts-Unterschiede so grofs sein könnten, dafs die Entgegenwirkung einer vorhandenen gröfseren Masse fast 0 würde. Diese Ansicht ist gewifs sehr richtig, indessen findet mit Borax und Schwefelsäure der Umstand statt, dafs die Borsäure eine Neigung hat, sich mit einer weit gröfseren Atomenanzahl von Wasser als von Natron zu verbinden, und dafs diese Verwandtschaft, die jenes Beispiel eigentlich zu einem Beispiel von doppelter Zersetzung macht, ein Resultat hervorbringt, welches ohne dieselbe anders ausfallen würde.

Einflufs des Wassers auf Verwandtschaften.

Pelouze *) hat recht interessante Versuche über den Einflufs des Wassers bei einer grofsen Zahl von chemischen Reactionen dargelegt. Es ist bekannt, dafs Säuren, in Alkohol aufgelöst, nicht eher das Lackmuspapier röthen, als bis Wasser hinzukommt. Pelouze, welcher diefs mit einer Auflösung von Traubensäure beobachtete, wurde dadurch zu verschiedenen Versuchen über diese Art von Einflufs des Wassers geleitet. Er fand, dafs

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 314. 434.

höchst concentrirte Essigsäure selbst nicht den künstlich dargestellten, getrockneten kohlensauren Kalk zersetzt. Sie blieben einen Monat lang über Quecksilber mit einander in Berührung, ohne daſs sich eine einzige Gasblase entwickelte, und selbst beim Kochen fand keine Zersetzung statt. Gleichwohl zersetzte sie kohlensaures Kali und Natron, die kohlensauren Salze von Blei, Zink, Baryt-, Strontian- und Talkerde; die drei letzteren nur schwierig. Man kann nicht sagen, daſs ihre Unwirksamkeit in Betreff des Kalksalzes auf irgend einer Unlöslichkeit in der Säure beruhe, denn kaustische Kalkerde löst sie auf. Wird die Essigsäure mit Alkohol vermischt, so zersetzt sie das kohlensaure Alkali nicht mehr; wird dieses in concentrirter Auflösung zu der mit Alkohol versetzten Säure gefügt, so schlägt sich das kohlensaure Alkali unverändert nieder, und wird essigsaures Kali in 97procent. Alkohol aufgelöst und Kohlensäuregas hineingeleitet, so schlägt sich bald kohlensaures Kali nieder. Der Zusatz von Wasser verändert alle diese Verhältnisse. Schwefelsäure mit ihrem 6fachen Gewicht wasserfreien Alkohols vermischt, zersetzt kein einziges kohlensaures Salz. Concentrirte Salpetersäure mit Alkohol vermischt, zersetzt nicht kohlensaures Kali. Dasselbe ist mit einer Auflösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol der Fall, beide aber lösen kohlensaure Erden auf. Gleiches Verhalten zeigen Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die erstere zersetzt jedoch kohlensaures Kali. — Dieses Verhalten scheint nur auf der Abwesenheit des Wassers zu beruhen, denn diese Erscheinungen finden auch statt, wenn man statt des Alkohols eine Aetherart anwendet.

Metalloïde. Thénard *) bemerkt, daſs die groſse Schwie-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 80.

rigkeit, die bei der Bereitung des Wassersuperoxyds dadurch entsteht, dafs bei dem Concentriren eine Portion Manganoxyd abgeschieden wird und die Entwickelung von Sauerstoffgas veranlafst, vermieden werden kann, wenn man nach der letzten Sättigung mit Bariumsuperoxyd, 2 bis 3 Procent vom Gewicht des letzteren Phosphorsäure zusetzt, die man nachher mit ein wenig Bariumsuperoxyd wieder abscheidet. Es bildet sich dann ein flockiger Niederschlag von Kieselerde mit phosphorsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, der mit Leichtigkeit durch Leinen abzuseihen ist. Im Uebrigen räth Thénard, nach Zersetzung des in der Flüssigkeit aufgelösten Chlorbariums mit schwefelsaurem Silberoxyd, die Flüssigkeit mit ganz wenig Schwefelsäure sauer zu halten, weil sie dann während der Verdunstung weniger zur Zersetzung geneigt werde. Will man dann die Schwefelsäure weg haben, so kann diefs immer mit einigen Tropfen Barytwasser geschehen.

Wasserstoff, dessen Superoxyd.

Pelouze *) hat die weifse Rinde untersucht, die sich beim längeren Aufbewahren unter Wasser auf Phosphor bildet. Man hielt sie für ein Phosphoroxyd; allein Pelouze hat gefunden, dafs sie sich bei +43° unter Wasser in gewöhnlichen Phosphor verwandelt, ohne eine Spur von Oxyd zu geben. In dem Zustande, worin sie nach dem Abtrocknen auf Löschpapier erhalten wird, fand Pelouze $14\frac{1}{4}$ Procent Wasser darin, weshalb sie von ihm als ein aus 4 At. Phosphor und 1 At. Wasser bestehendes Hydrat des Phosphors betrachtet wird. Eine solche Zusammensetzung hat bis jetzt wenig Wahrscheinlichkeit für sich. H. Rose, welcher solchen weifsen Phosphor über Schwefelsäure im luftleeren

Phosphor, dessen Hydrat.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.

Raum trocknete, wobei er sein Ansehen nicht veränderte, fand, daſs er nachher ohne allen Gewichtsverlust in gewöhnlichen Phosphor verwandelt werden konnte. Diese Einwirkung des Wassers auf den Phosphor ohne alle Oxydation, hat sie wohl Analogie mit dem Einfluſs des Wassers bei der Veränderung der Phosphorsäure?

Phosphoroxyd.

Pelouze *) hat ferner das bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende rothe Oxyd analysirt und einige seiner Eigenschaften bestimmt. Er bereitete es dadurch, daſs er Sauerstoffgas auf Phosphor leitete, der unter warmem Wasser geschmolzen war. Es ist roth, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Es leuchtet nicht in der Luft, selbst nicht beim Reiben. Es entzündet sich erst bei dunkler Glühhitze und verbrennt zu Phosphorsäure. Ohne Zutritt der Luft erhitzt, wird es in abdestillirenden Phosphor und in Phosphorsäure zersetzt. Von Salpetersäure wird es oxydirt, damit berührt, entzündet es sich. Auch in Chlorgas entzündet es sich. Es wurde auf die Art analysirt, daſs es ungefähr mit seinem 20fachen Gewicht Bleioxyd und mit Salpetersäure vermischt, und die Masse alsdann bis zur Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds geglüht wurde. Auf diese Weise blieb es, zu Phosphorsäure verwandelt, bei dem Bleioxyd zurück. Es bestand aus 85,5 p. c. Phosphor und 14,5 p. c. Sauerstoff, oder $= P^3O$.

Phosphorwasserstoff.

In mehreren der vorhergehenden Jahresberichte sind die Versuche erwähnt, welche von Dumas, H. Rose und von Buff über die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs angestellt worden sind. Mit einer höchst lobenswerthen Ausdauer hat Rose

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 83.

seine Versuche fortgesetzt, um endlich Aufschlufs über die Ursache der so verschiedenartigen Resultate zu erlangen. In dieser Absicht bereitete er Phosphorwasserstoff auf mehrerlei Weise, und bestimmte das specifische Gewicht des erhaltenen Gases. Es ist diefs im Allgemeinen kein leichter Versuch; aber Rose wandte dabei mit Erfolg eine zuerst von Buff vorgeschlagene Methode an. Sie besteht darin, dafs man das Gas in einem gewogenen Apparat sich entwickeln läfst, indem man Sorge trägt, dafs bei der Operation nichts anderes als Gas weggehen kann; dieses wird über Quecksilber aufgefangen und gemessen, das darin enthaltene Phosphorwasserstoffgas mit einem Metallsalz absorbirt, und das zurückbleibende reine Wasserstoffgas, wovon dieses Gas kaum je frei zu erhalten ist, ebenfalls gemessen. Hieraus läfst sich dann leicht das spec. Gewicht des Gases mit aller nöthigen Zuverlässigkeit berechnen, wenn es sich darum handelt, welches von mehreren vermutheten, durch Rechnung schon bestimmten spec. Gewichten als das richtige zu betrachten sei. Aus den nun von Rose angestellten Versuchen ergab es sich, dafs das Phosphorwasserstoffgas, auf welche Weise es bereitet, und ob es selbstentzündlich oder nicht selbstentzündlich sein mag, stets dasselbe specifische Gewicht hat; und wenn bei Rose's früheren Versuchen eine Varietät mehr Phosphor zu enthalten schien, so war diefs nur eine Folge von im Gase abgedunstetem Phosphor, welcher in dem Augenblick, der zwischen der Entwickelung und der Zersetzung des Gases verging, sich noch nicht abgesetzt hatte. Die Zahl, welche das spec. Gewicht eines Gases ausdrückt, welches aus 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff besteht, die bei ihrer Vereinigung so condensirt wurden, dafs sie $\frac{2}{3}$ vom Volumen des Wasserstoffgases einneh-

men, ist 1,1846. Um diese Zahl schwankten die
Wägungen von Rose. Einige stimmten damit
ein, andere fielen darunter oder darüber aus,
stets so nahe, daſs kein Gedanke an Hinzufüg
oder Abziehung eines ganzen oder halben Atom
wichts von Phosphor entstehen konnte. Dieſs stim
folglich ganz mit der von Rose gefundenen Zusam
mensetzung für das selbstentzündliche Gas, näm
PH^3, überein. Gleichwohl glaubten wir früher w
nigstens ein nicht selbstentzündliches Gas zu kenn
welches entstände, wenn das selbstentzündliche üb
Quecksilber, unter Absatz von Phosphor und
Volum-Veränderung, seine Selbstentzündlichkeit v
lor. Bei Versuchen, dieses Gas zu erhalten, f
Rose, daſs sich niemals Phosphor absetzte, obgl
das Gas die Eigenschaft, sich selbst zu entzünd
verlor. Die beobachtete Absetzung von Phosph
leitet Rose davon ab, daſs das Gas abgedunstet
Phosphor enthalten habe, der keine Zeit gehabt h
sich abzusetzen, wie es stets bei seinen Versuch
in einer 3 bis 4 Fuſs langen, mit Chlorcalcium
füllten Röhrenleitung, die stets in ihrem, dem E
wickelungsgefäſs zunächst liegenden Theile mit
gesetztem Phosphor belegt wurde, geschehen kon
— Auſserdem, fügt er hinzu, ist es eine ausgemac
Sache, daſs das Gas, welches auf die früher gebräu
lichste Art, nämlich durch Kochen von Phosph
mit kaustischem Kali, erhalten wird, viel abged
steten Phosphor enthalten müsse, indem es auf
Oberfläche eines über +100° erhitzten Phospho
der darin verdunsten müsse, gebildet werde. — D
Unterschied zwischen diesen Gasen liegt also ni
in der Zusammensetzung, sondern in etwas Andere
vielleicht in der Neigung, die der Phosphor in a
deren Verbindungen zeigt, nämlich ungleiche iso

rische Modificationen zu bilden. Dafs dem so sei, hat Rose dadurch auf das Klarste dargethan, dafs es ihm glückte, nach Belieben dem einen Gase seine Eigenschaft, sich selbst zu entzünden, zu nehmen, und dem anderen, nicht selbstentzündlichen Gase sie zu geben. Zu dieser merkwürdigen Entdeckung wurde Rose dadurch geleitet, dafs er die durch das Verhalten dieses Gases zu Jod- und Bromwasserstoffsäure sich verrathende Anlage desselben, Salze zu bilden, die auf einer Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit Ammoniak begründet zu sein schien, weiter verfolgte. Hierbei fand er jedoch, dafs dem Phosphorwasserstoffgas, aufser in Beziehung auf diese Wasserstoffsäuren, ganz die Eigenschaft fehle, Verbindungen hervorzubringen, die den Ammoniumsalzen entsprächen; dagegen es aber sehr viele solcher Verbindungen nachahme, in welchen das Ammoniak, als solches, in Verbindung mit wasserfreien Chlormetallen enthalten sei. Er fand z. B., dafs das Gas von concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure absorbirt werde, ohne dafs sich dabei ein salzartiger Körper bilde. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt sich das Gas wieder daraus, allein es ist nun nicht mehr selbstentzündlich; nach 24 Stunden ist es zersetzt, es hat sich Wasser und Phosphorsäure gebildet, schweflige Säure entwickelt und Schwefel in der Säure abgeschieden. Wasserfreie Schwefelsäure wurde sogleich davon zersetzt, und es setzte sich, unter Entwickelung von schwefliger Säure, Phosphor mit rother Farbe ab. Dagegen wird es von verschiedenen Chlormetallen ganz unzersetzt absorbirt, vereinigt sich mit ihnen in fester Form, und erhält sich in dieser Verbindung so lange, als sie vor Luft und Feuchtigkeit verwahrt wird. Die so gebildeten Verbindungen sind hinsichtlich der Qua-

lität und der Quantität von absorbirtem Gase vollkommen gleich, es mag dazu selbstentzündliches oder nicht selbstentzündliches Gas angewendet werden. Vom Wasser und von allen Flüssigkeiten neutraler, saurer oder alkalischer Beschaffenheit wird das Phosphorwasserstoffgas daraus ausgetrieben; dieses Gas ist alsdann nicht mehr selbstentzündlich, wenn es auch vor der Absorption diefs war, mit Ausnahme des einzigen Falles, wenn nämlich die Flüssigkeit kaustisches Ammoniak enthält, wo es selbstentzündlich wird, es mag es vor der Absorption gewesen sein oder nicht. — Das Räthsel dieser Erscheinungen ist also gelöst.

Bei Vergleichung der aus seinen Versuchen erhaltenen Resultate mit denen, welche Dumas in seiner so meisterhaft ausgearbeiteten Abhandlung über denselben Gegenstand mitgetheilt hat, bemerkt Rose: „Die Abweichung zwischen meinen und Dumas's Angaben kann ich nicht erklären. Er fand in dem selbstentzündlichen Gase doppelt so viel Phosphor als ich, und sein spec. Gewicht darnach 1,761." Diese Erklärung liegt übrigens nicht weit; sie schimmerte schon aus der Arbeit selbst hervor (vergl. Jahresbericht 1828, p. 91.).

Schwefel. Seine Verbindung mit Chlor.

Im vorigen Jahresb., p. 73., führte ich einige Versuche von H. Rose über den Chlorschwefel an, aus denen hervorgeht, dafs wir nicht mehr als eine einzige Verbindung zwischen diesen beiden Elementen kennen, welche SCl ist und 47,6 p. c. Schwefel enthält. Dumas hatte vorher eine andere Verbindung analysirt, die doppelt so viel Chlor enthielt, und die Rose nicht hervorbringen konnte, selbst nicht, als die vorhergehende durch lange Einwirkung einer Atmosphäre von Chlorgas damit so übersättigt worden war, dafs sie freies Chlor ausdunstete,

als sie in die Luft kam. Um seine Angabe zu verantworten, beschreibt Dumas *) den Chlorschwefel, den Rose nicht erhalten konnte. Er sättigt Chlorschwefel mit Chlor, bis die Lösung dunkel rothbraun wird. Alsdann wird dieser Chlorschwefel in einem geeigneten Wasserbad bei einer Temperatur destillirt, die nicht +70° übersteigen darf, und muſs noch ein oder mehrere Mal umdestillirt werden, damit er von aller mit übergegangenen niedrigen Chlorverbindung frei erhalten werde. Folgendes ist eine Vergleichung zwischen beiden Verbindungen:

SCl	SCl
Farbe: gelb	granatroth
Consistenz: ölartig	dünnflüssig
Spec. Gewicht: 1,687	1,620
Spec. Gew. in Gasform: 4,7	3,67 (nach der Rechnung 3,549)
Kochpunkt: 138°	64°.

Daſs die höhere Chlorverbindung, fügt Dumas hinzu, nicht eine Auflösung von Chlorgas in Chlorschwefel sei, wie Rose vermuthete, geht aus ihrem Kochpunkt hervor, welcher während der ganzen Destillation sich nicht verändert, so wie aus dem Umstand, daſs die Verbindung nicht die blaue Farbe einer Lösung von Indigblau zerstört. Dieser letztere Beweis ist jedoch von keinem Gewicht, da durch Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel schweflige Säure auf demselben Punkt entsteht, wo Chlor frei werden sollte.

Chlorschwefel mit Phosphorwasserstoff.

Rose **) hat eine Verbindung beschrieben, die entsteht, wenn Chlorschwefel, SCl, so lange einem Strom von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, als sich noch Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 204.

**) Poggend. Annal. XXIV. 303.

Der Chlorschwefel wird dadurch in ein zähes, gelbliches Liquidum, von gröfserer Consistenz als Zukkersyrup, verwandelt. Von Wasser wird es allmählig zersetzt in Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, der sich als weifses Mehl absetzt. Bei der Bildung dieser Verbindung vertauscht der Wasserstoff des Gases seinen Phosphor mit Chlor, setzt ersteren in der Verbindung ab und entweicht mit Chlor; die Zersetzung ist beendigt, wenn 1 At. Phosphorwasserstoff von 5 At. Chlorschwefel zersetzt ist, wovon 3 ihr Chlor gegen Phosphor austauschen, und die zwei anderen mit einer neugebildeten Verbindung von Schwefelphosphor unverändert zurückbleiben. Die Verbindung war nicht schwer zu analysiren, da sie von Salpetersäure leicht zersetzt wird. Sie gab:

	Gefunden.	Berechnet.
Chlor	28,30	26,91
Phosphor	10,77	11,93
Schwefel	60,93	61,16.

Die Rechnung gründet sich auf die Annäherung des Resultats zu $2Cl+2P+5S$, wonach die Formel berechnet ist. Diefs gibt $SCl+PS^3$. Dieser Körper darf nicht mit der von Serullas entdeckten (Jahresb. 1831, p. 67.), aus denselben 3 Elementen bestehenden Verbindung verwechselt werden.

Phosphor mit Chlor und Wasserstoff.

Hiermit zusammenhängend hat Rose gezeigt, dafs, wenn Phosphorwasserstoff mit Chlorphosphor in Berührung gebracht wird, sich allmählig der Wasserstoff mit Chlor verbindet und die Quantität des Phosphors im Chlorphosphor zunimmt, bis sich zuletzt Phosphor in Gestalt eines gelben, im Sonnenlicht roth werdenden Pulvers daraus niederschlägt.

Jod, dessen Bleichkraft.

Das Vermögen des Jods, Pflanzenfarben zu bleichen, ist bald bejaht, bald bestritten worden. Es

ist diefs von Neuem der Gegenstand einer Untersuchung von A. Connel *) und R. Brandes gewesen, und es hat sich erwiesen, dafs eine Lösung von Jod in Wasser unächte Pflanzenfarben bleicht, wenn deren Quantität sehr geringe ist und die Einwirkung hinreichend lange fortgesetzt wird.

Kohlenstoff, neuer Kohlenwasserstoff.

Wenn man, nach Morin's Angabe **), Leinenfasern so lange der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk aussetzt, bis sie allen Zusammenhang verloren haben, und sie alsdann der trocknen Destillation unterwirft, bei einer Temperatur, die noch nicht zum vollen Glühen geht, so entwickelt sich ein Gas, dessen halbes Volumen aus Kohlensäure, und die andere Hälfte aus einem Gemenge von Kohlenoxydgas und einem Kohlenwasserstoffgase bestehen soll, dessen letzteren Quantität sich im Verlaufe der Operation im Verhältnifs zur Menge des Kohlenoxydgases beständig vermehren soll. Dieses Gas soll das neue Kohlenwasserstoffgas sein. Nach einer Menge von Analysen ist es so zusammengesetzt, dafs der Wasserstoff darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Kohlenstoff, als in dem niedrigsten Kohlenwasserstoff, oder mit $\frac{3}{4}$ so viel als im ölbildenden Gas verbunden ist. Demnach wäre seine Zusammensetzungsformel C^3H^4. Dieses Gas hat, nach Morin, zwei sehr sonderbare Eigenschaften, die, wenn sie richtig beobachtet wären, worüber man sich vorläufig alles Urtheils enthalten mufs, alle Aufmerksamkeit verdienten. Die eine dieser Eigenschaften soll sein, dafs dieses Gas, wenn es bis zum Glühen erhitzt wird, sein Volumen verdoppele, ohne Absetzung von Kohle, so dafs, wenn vor dem Glühen das Volu-

*) Annalen der Pharmacie, III. 313. 317 Note.
**) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 311.

men des Gases halb so grofs ist, als das des darin enthaltenen Wasserstoffs, es nachher gleich damit wird. Dieser Versuch soll ganz leicht ausführbar sein, wenn das Gas in einer gebogenen Eprouvette durch Erhitzung des gebogenen Theiles bis zum Glühen erhitzt wird. Wenn bei der Darstellung dieses Gases durch Destillation die Masse zum Glühen kommt, so bekommt man das Gas nur oder fast nur in seinem ausgedehnten Zustand. Die andere, nicht weniger sonderbare Eigenschaft ist, dafs es von Chlorgas nicht condensirt wird, sondern sein Volumen unverändert behält, wiewohl sich dabei ein ölartiges Product bildet, welches Morin für einen Chlorkohlenstoff erklärt, dadurch entstanden, dafs das Chlor nur Kohlenstoff, und zwar gerade so viel weggenommen habe, als erforderlich ist, um das Gas auf das niedrigste Kohlenwasserstoffgas, CH^2, zurückzuführen, wobei noch der andere sonderbare Umstand hinzutritt, dafs dieses zurückbleibende Kohlenwasserstoffgas im Minimum in ausgedehntem und in nicht ausgedehntem Zustand erhalten werden kann, je nachdem das Gas vorher das eine oder das andere war. Bei all dem erklärt doch Morin am Schlusse seiner Arbeit, dafs er die Existenz dieses Gases nicht eher als bestätigt betrachten werde, als bis es erneuerten Untersuchungen unterworfen worden sei, was wir ihm gern zugestehen.

Sauerstoffsäuren. Schwefelsäure, neue Bereitungsart.

Peregrine Phillips *) hat eine neue Bereitungs-Methode der Schwefelsäure angegeben, die auch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Er leitet nämlich ein Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefligsaurem Gas, letzteres gebildet durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelkies,

*) Poggend. Annalen, XXIV. 610.

durch glühende Röhren von Platin oder Porzellan, welche Platinschwamm oder Stückchen von feinem Platindrath enthalten. Von da wird das Gas in mit Quarzstücken gefüllte Bleicisternen geleitet, welche erstere durch darauf tropfendes Wasser beständig nafs erhalten werden, so dafs dadurch die gebildete Schwefelsäure condensirt wird. Um nicht unnöthig viel Wasser anzuwenden, wird das am Boden der Cisterne angesammelte Wasser von Neuem zum Auftropfen angewendet. Diese Angabe ist von Magnus bestätigt worden, welcher fand, dafs beim Hindurchleiten eines Gemenges von schwefligsaurem Gas und atmosphärischer Luft durch eine glühende Glasröhre, die Platinschwamm enthielt, das schwefligsaure Gas fast vollständig in Schwefelsäure verwandelt wurde. Als statt des Platins Glasstücke in die Röhre gelegt wurden, bildete sich ebenfalls etwas Schwefelsäure, was selbst dann der Fall war, als das Gas durch eine leere glühende Röhre geleitet wurde; jedoch war im letzteren Falle die Menge höchst unbedeutend. Vermittelst Platinschwamm hat Döbereiner *) ein Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas zu rauchender Schwefelsäure condensirt.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Hefs **) hat die von C. G. Gmelin gemachte Bemerkung, dafs man bei der Destillation von gewöhnlicher Schwefelsäure zuletzt zuweilen eine gewisse Menge wasserfreier Säure erhalte, bestätigt gefunden.

Phosphorsäure, ihr Wassergehalt.

Bekanntlich ist es bis jetzt noch nicht geglückt, die Phosphorsäure mit einem bestimmten Wassergehalt zu bekommen. Brandes ***) hat nun den

*) Poggend. Annal. XXIV. 609.

**) A. a. O. pag. 652.

***) Annalen der Pharmacie, III. 330.

Wassergehalt von den Krystallen untersucht, die sich bei niedriger Temperatur in einer concentrirten Auflösung von Phosphorsäure bilden. Er nahm hierzu 2,745 Grm. solcher Krystalle, übersättigte sie mit einem groſsen Ueberschuſs von Ammoniak, und erhielt durch Fällung mit Chlorcalcium 4,337 Grm. phosphorsauren Kalk. Da Brandes unrichtigerweise diesen Niederschlag für $\dot{\mathrm{Ca}}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ hielt, so berechnete er auch ein fehlerhaftes Resultat daraus, welches die Formel $\dot{\mathrm{H}}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ gibt. Es ist aber bekannt, daſs Ammoniak den phosphorsauren Kalk nie weiter als bis zur Bildung eines Salzes zersetzt, dessen Zusammensetzung durch $\dot{\mathrm{Ca}}^{8}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^{3}$ ausgedrückt werden kann, oder desselben, welches in den Knochen enthalten ist. Dieses Salz enthält 48,45 p. c. Phosphorsäure. Berechnet man hiernach Brandes's Versuch, so bestehen die Krystalle aus 76,549 p. c. Phosphorsäure und 24,451 p. c. Wasser, was nahe mit dem Verhältniſs übereinkommt, daſs die Säure 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, $=\dot{\mathrm{H}}^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^{2}$.

Kohlensäure, Messung ihrer Menge in der Luft.

Es ist, im Allgemeinen schwierig, mit einiger Genauigkeit den Kohlensäuregehalt der Luft zu bestimmen; denn er ist so gering, daſs er, selbst bei Anwendung von gröſseren Gefäſsen, in der quantitativen Bestimmung ein Minimum bleibt. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Brunner *) einen Apparat angewendet, der sich auf dasselbe Prinzip gründet, wie der, den er zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft angewendet hat (Jahresb. 1832, p. 67.). Es ist ein mit Wasser gefülltes Gefäſs von bekanntem Raum-Inhalt, aus dem man das Wasser aus-

*) Poggend. Annal. XXIV. 569.

ausfliefsen läfst, während man die hineintretende Luft vorher durch Kalkhydrat gehen läfst. Die Anwendung dieser Methode hat indessen keine andere Resultate gegeben, als wie sie schon von Th. de Saussure erhalten worden sind.

Wasserstoffsäuren. **Jodwasserstoffsäure u. Phosphorwasserstoff.**

Rose *) hat die krystallisirte Verbindung zwischen Jodwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff analysirt, und sie aus 79 Th. Jodwasserstoffsäure und 21 Th. Phosphorwasserstoff zusammengesetzt gefunden, was einem Atom von jedem entspricht, $PH^3 + IH$.

Cyanwasserstoffsäure, Bereitung.

Geiger und Hesse **) haben zu zeigen gesucht, dafs die beste Bereitungsart einer zu medicinischem Behuf bestimmten verdünnten Blausäure die sei, dafs man 3 Atomgewichte Schwefelsäure mit 1 Atomgewicht Cyaneisenkalium und der hinreichenden Menge Wassers in einem, aus einer Lösung von Chlorcalcium bestehenden Wasserbade destillirt. Die Säure wird in einer Vorlage aufgefangen, welche Wasser enthält, welches, zu dem in der Retorte angewendeten gerechnet, den Verdünnungsgrad der Blausäure bestimmt. Die Destillation geht zur Trockne. Die erhaltene Säure zersetzt sich nicht von selbst.

Cyanwasserstoffsäure, Umwandlung in Ameisensäure und Ammoniak.

Pelouze ***) hat die Producte untersucht, welche durch Zersetzung der Blausäure, sowohl in Folge der Einwirkung anderer Säuren, als der von Wasser und Salzbasen, hervorgebracht werden. — Eine Lösung von 1 Atom Cyanwasserstoffsäure in 4 At. Wasser hat mit ameisensaurem Ammoniak völlig gleiche elementare Zusammensetzung, wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist, $CNH + 4\bar{H}$ für er-

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 154.
**) Annalen der Pharmacie. III. 318.
***) Annales de Ch. et de Phys. XLVIII. 395.

stere, und $\text{€HO}^3 + \text{NH}^3 + \dot{\text{H}}$ für letzteres. Es [illegible]
sich daraus erwarten, dafs bei der gemeinscha[illegible]
Einwirkung mit Wasser Säuren Ammoniak [illegible]
bringen und Ameisensäure abscheiden, Alkali[illegible]
gegen Ameisensäure bilden und Ammoniak ab[illegible]
den würden. In der That, wird concentrirte B[illegible]
säure mit concentrirter Salzsäure oder Schwefel[illegible]
vermischt, so kann man durch Destillation Am[illegible]
säure abscheiden, und die stärkere Säure hat[illegible]
Ammoniaksalz gebildet, welches gewöhnlich v[illegible]
sacht, dafs nach einiger Zeit das ganze Gemisch[illegible]
starrt. Kocht man eine concentrirte Auflösung [illegible]
Cyankalium in einer Retorte, so erhält man als[illegible]
stillat Wasser und Ammoniak, und in der Re[illegible]
bleibt ameisensaures Kali zurück; die Masse [illegible]
indessen mehrere Male mit Wasser versetzt und[illegible]
stillirt werden, wenn die Umwandlung in am[illegible]
saures Kali und Ammoniak vollständig werden [illegible]
Bei Ausschlufs der Luft kann Cyankalium ohne [illegible]
änderung geglüht werden; wird es aber mit K[illegible]
drat vermischt und bei gelinder Hitze geschm[illegible]
so erhält man Ammoniak und ameisensaures [illegible]
und wird letzteres von einer noch höheren Te[illegible]
ratur zersetzt, so erhält man kohlensaures Kali [illegible]
Wasserstoffgas. Ameisensaures Ammoniak da[illegible]
läfst sich in Blausäure und Wasser verwandeln. [illegible]
hitzt man das krystallisirte Salz in einem klein[illegible]
stillirapparat, in einem Bad von Quecksilber, so [illegible]
det man, dafs das Salz bei $+120^{\circ}$ schmilzt, [illegible]
es bei $+140^{\circ}$ ein wenig Ammoniak verliert, [illegible]
dafs es zwischen 180° und 200° gänzlich üb[illegible]
stillirt, verwandelt in Cyanwasserstoffsäure und W[illegible]
ser, wovon letzteres nicht ganz das halbe Ge[illegible]
ausmacht.

Gleichzeitig mit Pelouze hat auch Geiger die Bildung von ameisensaurem Kali bei der Verdunstung einer Lösung von Cyankalium beobachtet. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Cyanschwefelwasserstoffsäure.

Liebig und Wöhler *) haben den orangefarbenen Körper analysirt, der sich bildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine gesättigte Lösung von Cyangas in Alkohol leitet. Nach ihrer Analyse besteht er aus Schwefel 50,04, Cyan 41,11, Wasserstoff 3,54, Sauerstoff 5,31, was sich auf 6 At. Cyan, 6 At. Schwefelwasserstoff und 1 At. Wasser, oder auf 6. At. Schwefelcyan, 12 At. Wasserstoff und 1 At. Wasser reducirt. Bekanntlich läſst er sich mit Kali verbinden, und aus dieser Verbindung durch Säuren wieder unzersetzt abscheiden.

Metalle. Die Oxyde einiger Metalle krystallisirt zu erhalten.

Becquerel **) hat eine Methode beschrieben, Metalloxyde krystallisirt zu erhalten, die Aufmerksamkeit verdient. Sie gründet sich auf die Eigenschaft des Kalihydrats, im Schmelzen verschiedene Oxyde aufzulösen und sich alsdann zu Superoxyd zu oxydiren; beim Erkalten schieſst ein Theil des aufgelösten Oxyds in Krystallen an. Wird alsdann Wasser aufgegossen, so löst sich das Kali unter Entwickelung von Sauerstoffgas und mit Zurücklassung des Oxyds auf, von welchem letzteren ein groſser Theil unkrystallisirt sein kann, woraus sich aber die Krystalle leicht auslésen lassen. Nach Becquerel ist hierzu nur durch Alkohol gereinigtes Kalihydrat anwendbar; nimmt man gewöhnliches, d. h. solches, welches schwefelsaures und kohlensaures Kali enthält, so bekommt man kaum Spuren von Krystallen. Das Schmelzen geschieht in einem Silbertiegel.

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 167.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 101.

Am besten gelingt die Krystallisation mit Kupferoxyd, Bleioxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd. Mit Nickel- und mit Eisenoxyd gelingt es nicht, wiewohl diese Oxyde beim Schmelzen aufgelöst werden. Auch geht es nicht mit den Oxyden solcher Metalle, die Säuren bilden, wie z. B. Mangan.

Kupferoxyd. Um Kupferoxyd krystallisirt zu erhalten, schmilzt man 1 Th. davon mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat, und erhitzt das Gemische einige Minuten lang bis zum anfangenden Glühen, worauf man den Tiegel erkalten läfst. Je langsamer letzteres geschieht, um so gröfser werden die Krystalle, so dafs man sie selbst einige Millimeter lang erhalten kann. Sie sind regelmäfsige Tetraëder und von lebhaftem Metallglanz. — Ich kann hier bemerken, dafs mir Wöhler vor mehreren Jahren dunkelblaue, metallisch-glänzende Krystalle von Schwefelkupfer, CuS^2, schickte, die er auf analoge Art durch Schmelzen von Schwefelleber mit Kupferoxyd (oder Kupferfeilspähnen?) erhalten hatte. Es ist mir nicht bekannt, dafs er darüber etwas publicirt habe. — Ob in diesen Fällen die Form der Krystalle dem reinen Oxyd oder reinen Schwefelmetall angehöre, kann nur durch Vergleichung mit Krystallen der unzweifelhaft reinen Substanz entschieden werden; denn es wäre denkbar, dafs das Oxyd mit dem Alkali eine Verbindung bildete, aus welcher letzteres, ohne sichtbare Veränderung des äufseren Ansehens der Krystalle, durch Wasser ausziehbar wäre *).

Kupferoxydul. Durch zu starkes, und

---

*) Diese Ansicht möchte wenigstens für das hier erwähnte, krystallisirte Schwefelkupfer die richtige sein; denn diese Krystalle schienen Schwefelkalium so gebunden zu enthalten, dafs es nicht einmal durch Wasser ausziehbar war. Nachdem sie mit Wasser abgewaschen waren, bewirkte darauf gegossene

besonders anhaltendes Glühen wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, welches man dabei in kleineren und ziegelrothen Krystallen erhält.

Bleioxyd. Bleioxyd, statt des Kupferoxyds angewendet, gibt quadratische Tafeln und kleine Würfel, die gewöhnliche Form dieses Oxyds, wenn nicht die Hitze zu lange fortgesetzt wird. Im entgegengesetzten Fall erhält man braunes Superoxyd, krystallisirt in sechsseitigen Tafeln von brauner Farbe und mit gelblichem Reflex.

Kobaltoxyd u. Zinkoxyd. Das Kobaltsuperoxyd erhält man in quadratischen Tafeln, und das Zinkoxyd in schmutzig gelben Nadeln.

Darstellung von Phosphormetallen. Phosphorkupfer. H. Rose *) hat seine Untersuchungen über die Wirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Lösungen von Metallsalzen erneuert, worüber Buff (Jahresb. 1831, p. 63. und 116.) und Landgrebe (Jahresb. 1830, p. 102., 1831, p. 112., und 1832, p. 139.) eine andere Meinung ausgesprochen hatten. Die Schlufsresultate, zu denen er gelangt ist, sind folgende: Salpetersaures Silberoxyd wird in der Art zersetzt, dafs sowohl der Phosphor als der Wasserstoff auf Kosten des Silberoxyds oxydirt werden, und dafs das dabei erhaltene Silber völlig frei ist von jeder Phosphorverbindung. Aber in Betreff des Niederschlages, der durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Phosphorwasserstoffgas erhalten wird, so findet Rose, dafs er seine eignen Angaben zu berichtigen habe. Dieser Niederschlag ist schwarz und wird beim Erhitzen, selbst wenn jede Oxyda-

---

Salzsäure eine starke, aber nur momentane Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, ohne dafs sie dabei im Mindesten ihr Ansehen und ihren Glanz veränderten. W.

*) Poggend. Annalen, XXIV, 318.

tion des Phosphors verhindert ist, roth wie reines metallisches Kupfer; er hat keine Aehnlichkeit mit den auf andere Weise gebildeten Phosphorverbindungen. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie reines Kupfer, ohne die bei den Phosphormetallen gewöhnliche, eigenthümliche Färbung der Flamme zu zeigen. Darum hielt Rose diesen Niederschlag früher bloſs für fein vertheiltes Kupfer, welches beim Erhitzen zusammensintere und sein gewöhnliches Ansehen bekäme. Bei der neuen Untersuchung dagegen ergab es sich, daſs er ein wirkliches Phosphorkupfer war. Dasselbe hat folgende Eigenschaften: es ist schwarz, wird aber bei ganz gelindem Erhitzen metallglänzend und kupferroth; von Salzsäure wird es nicht aufgelöst; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Entwickelung von schwefliger Säure auf. Von Salpetersäure wird es, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst. Nach der Analyse besteht es aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor, $Cu^3 P^2$; es enthielt aber stets etwas überschüssiges Kupfer, so daſs statt 75,16 p. c. Kupfer, die der Rechnung nach erhalten werden muſsten, 75¾ bis 77 p. c. erhalten wurden, während sich, der Angabe von Buff entgegen, in der Flüssigkeit, woraus es gefällt war, stets eine entsprechende Menge in Phosphorsäure verwandelten Phosphors fand. Wurde zur Zersetzung des Kupfersalzes selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, welches oft viel abgedunsteten Phosphor enthält, angewendet, so enthielt der Niederschlag noch mehr überschüssiges Kupfer (gegen 80 p. c.) und die Flüssigkeit in demselben Verhältniſs mehr Phosphorsäure. Schon früher hat Rose ein ganz gleich zusammengesetztes Phosphorkupfer beschrieben, welches erhalten wird, wenn man Kupferchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt. Es

hat eine graue Metallfarbe, welche es in der strengsten Hitze nicht verändert, und färbt vor'm Löthrohr die Flamme grün. Es sind diefs also zwei isomerische Verbindungen, neue Beispiele von der Neigung des Phosphors, ähnliche entsprechende Verbindungen wie die beiden Phosphorsäuren hervorzubringen. Aufserdem hat Rose früher noch ein anderes Phosphorkupfer beschrieben, nämlich $Cu^3 P$, welches durch Zersetzung von Kupferchlorür mit Phosphorwasserstoffgas entsteht. In dieses wird alles übrige Phosphorkupfer verwandelt, wenn es so lange in einem Strom von Wasserstoffgas weifs geglüht wird, als dieser noch Phosphor mit sich wegführt; die Verbindung schmilzt dabei zu einem grauen Metallklumpen. Noch ein anderes Phosphorkupfer wurde erhalten, als phosphorsaures Kupferoxyd, $Cu^2 \dddot{P}$, über der Spirituslampe in einer Glaskugel so lange in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, aber zuletzt schwarzgrau und krystallisirt. Es enthielt, entsprechend der Zusammensetzung des Salzes, eine gleiche Atomenanzahl von jedem Element, CuP.

Phosphorblei.

Eine Lösung eines Bleisalzes wird nur langsam von Phosphorwasserstoffgas gefällt; der Niederschlag ist braun, und wird vor der Löthrohrflamme, ohne Phosphor-Verlust, in das krystallisirte basische Salz verwandelt. Chlorblei, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, gibt Phosphor, Salzsäure und Blei.

Phosphorzinn.

Ein Strom von Phosphorwasserstoffgas, durch eine Lösung von Zinnchlorid geleitet, fällt dieselbe nicht. Läfst man aber das wasserfreie Chlorid Phosphorwasserstoffgas absorbiren (wovon weiter unten), und behandelt dann diese Verbindung mit Wasser, so lösen sich Zinnchlorür und Salzsäure in der Flüs-

sigkeit auf, und es scheidet sich ein gelbes Phosphorzinn ab. Das Zinn hat wenig Verwandtschaft zum Phosphor. Wird die gelbe Verbindung in Wasserstoffgas erhitzt, so dunstet der Phosphor ab und das Zinn bleibt geschmolzen zurück. Es enthält $55\frac{1}{2}$ p. c. Zinn, $= Sn P^3$. Wird das niedrigste Schwefelzinn in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so erhält man reducirtes Zinn, Phosphor und Schwefelwasserstoffgas.

Phosphorkobalt.

Wird Chlorkobalt in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so findet die gegenseitige Zersetzung leicht statt, und man erhält eine graue, in Salzsäure unlösliche, in Salpetersäure leicht lösliche Verbindung, die $Co^3 P^2$ ist. Wird dagegen basisches phosphorsaures Kobaltoxyd *), $\ddot{Co}^3 \dddot{P}$, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, so bildet sich mit großer Leichtigkeit Phosphorkobalt, welches schwarz, pulverförmig ist, vor dem Löthrohr keine Phosphorflamme gibt, und dieselbe Zusammensetzung hat.

Phosphornickel.

Phosphornickel wird auf beiden Wegen, wie das Phosphorkobalt, erhalten, dem es im Aeufseren völlig gleich ist.

Phosphoreisen.

Phosphoreisen bildete sich mit besonderer Leichtigkeit, als ein ganz reiner Schwefelkies in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wurde, bei einer Temperatur, die für sich noch keinen Schwefel aus dem Kies ausgetrieben haben würde. Dieses Phosphoreisen war pulverförmig, in Salzsäure un-

---

*) Nach Rose soll sich dieses Salz bilden, wenn Chlorkobalt mit einer Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron gefällt wird; er führt aber nicht an, untersucht zu haben, dafs dem so ist, oder ob die ungleichen isomerischen Modificationen auch hier, wie beim Silbersalz, auf die Neutralität des Niederschlags Einflufs haben.

löslich, aber löslich in Salpetersäure und Königswasser. Es war $Fe^3 P^2$, vielleicht eine Verbindung von zweien, oder $FeP + FeP^3$.

Phosphorchrom.

Beim Erhitzen von wasserfreiem Chlorchrom in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas wurde Salzsäure und Phosphorchrom erhalten. Die Temperatur mufste aber hier höher sein, als bei den vorhergehenden, weshalb sich in Folge der Zersetzung von überschüssigem Gas etwas freier Phosphor absetzt. Das so erhaltene Phosphorchrom ist schwarz, färbt die Löthrohrflamme, ist unlöslich in Salzsäure, und fast auch unlöslich in Salpetersäure und Königswasser. Es besteht aus einer gleichen Atomen-Anzahl, CrP.

Phosphor-Zink und -Mangan.

Von Chlorzink und Chlormangan, wenn man sie in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt, erhält man ebenfalls, wiewohl sehr schwer, die Phosphorverbindungen dieser Metalle; sie sind pulverförmig, schwarz, etwas metallisch-glänzend, unlöslich in Salzsäure, und geben vor dem Löthrohr eine von Phosphor gefärbte Flamme.

Phosphorquecksilber.

Wird Quecksilberchlorid in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so entwickelt sich eine Menge Salzsäure, und man erhält ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Wird dieses nachher für sich rasch erhitzt, so entweicht Phosphor und es bleibt Quecksilber zurück.

Schwefelwismuth und Schwefelantimon, in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, werden zu Metall reducirt. Das Antimon destillirt dabei, in dem Maafse als es frei wird, bei einer weit unter seinem gewöhnlichen Kochpunkt liegenden Hitze ab.

Alkali- und

Liebig *) hat gezeigt, dafs, wenn man bei der

*) Poggend. Annalen, XXIV. 306.

Erden-Metalle. Kali, Kausticirung.

Bereitung von kaustischem Kali zu wenig Wa nimmt, z. B. 4 Th. Wasser auf 1 Th. kohlens Kali, diese Lösung nicht kaustisch wird, so k man sie auch mit Kalkhydrat kochen mag, und d umgekehrt eine concentrirte Lösung von Kalihyd durch Kochen mit kohlensaurem Kalk kohlensau wird. 10 Th. Wasser auf 1 Th. kohlensaures K ist das beste Verhältnifs.

Schwefelkalium mit Phosphorwasserstoff.

Rose *) leitete Phosphorwasserstoffgas über d Schwefelkalium, welches entsteht, wenn schwefels res Kali bei erhöhter Temperatur durch Schwef wasserstoffgas zersetzt wird. Es bildete sich Schw felwasserstoffgas, während Phosphor aufgenom wurde. Das Schwefelkalium war zuletzt in e weifse, ungeschmolzene Salzmasse verwandelt. S löste sich im Wasser, wobei sich Schwefelwas stoff und Phosphorsäure bildeten. Diese Subst enthielt zwischen 41⅓ und 43 p. c. Kalium, und zw schen 41,6 und 45 p. c. Schwefel. Aus diesen Z len schliefst Rose, dafs sie ein Schwefelsalz v Phosphor sei. Sie nähern sich sehr dem Verhält von 2 At. Kalium, 5 At. Schwefel und 1 At. Ph phor, $\overset{\prime}{K}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{P}$; aber schwerlich möchte hier eine a dere Zusammensetzung als $KP + KS^5$, oder 1 A Phosphorkalium und 1 At. gewöhnlicher Kaliumhe zu vermuthen sein, was noch ferner bestärkt w durch die Eigenschaft der Verbindung, beim Au sen in Wasser Phosphorsäure und Schwefelwas stoff zu bilden, eine Eigenschaft, die einem Schw felsalz vom Phosphor nicht zukommen kann, wo aber dem Phosphorkalium.

Schwefelna-

Nach einer Analyse von Boudet **) beste

---

*) Poggend, Annalen, XXIV. 313.

**) Journ. de Pharm. XVIII. 62,

das krystallisirte Schwefelnatrium aus 32,825 Schwefelnatrium und 67,175 Wasser, oder $Na\dot{H}^9$. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verliert es 4 Atome Wasser, aber nicht mehr, wie lange man auch das Trocknen fortsetzen mag.

trium mit Krystallwasser.

Bariumsuperoxyd.

Liebig und Wöhler *) haben eine neue Bereitungsart des Hydrats vom Bariumsuperoxyd angegeben. Man erhitzt kaustische Baryterde in einem Platintiegel bis kaum zum Glühen, und streut alsdann in kleinen Antheilen chlorsaures Kali darauf. Die Erde oxydirt sich alsdann unter Feuererscheinung auf Kosten des Salzes. Nach dem Erkalten zieht man das Chlorkalium mit Wasser aus. Es bleibt das Superoxydhydrat zurück, welches sich an der Luft, aber nicht in der Wärme trocknen läfst. Nach einer approximativen Analyse enthält es 6 Atome Wasser.

Beryllerde, ihre Zusammensetzung.

v. Kobell **) hat gefunden, dafs die Beryllerde nicht von kohlensaurem Kalk gefällt wird; er nimmt an, dafs alle Oxyde, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, die Eigenschaft haben gefällt zu werden, dafs dagegen diejenigen, die nur 1 Atom enthalten, nicht gefällt werden. Bisher nahm man an, die Beryllerde bestehe aus 2 At. Radical und 3 At. Sauerstoff, aus dem Grunde, weil sie der Thonerde, welche diese Zusammensetzung hat, in ihren Verbindungs-Verhältnissen mit der Kieselerde folgt, die für eine Basis mit 1 At. Sauerstoff weniger gewöhnlich sind, wie z. B. der relative Sauerstoffgehalt $= 1:4$. Inzwischen da diese Verhältnisse zu mehr als bloſsen Vermuthungen unzureichend sind, so ist es nützlich, alle

*) Poggend. Annalen, XXIV. 172.

**) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV, 191.

Umstände zu sammeln, aus denen ein mehr sicheres Endresultat gezogen werden kann.

Thonerde-Hydrat.

v. Bonsdorff *) gibt folgende interessante Darstellung des Thonerdehydrats an: Man löst frisch gefälltes und ausgewaschenes Thonerdehydrat in einer Lösung von kaustischem Kali auf und filtrirt, wenn nach starkem Umschütteln ein Theil der zugesetzten Thonerde ungelöst bleibt, die Auflösung sogleich in eine andere Flasche, die man verkorkt und hinstellt. Nach einigen Tagen fängt das Thonerdehydrat sich auf den Wänden des Gefäfses als eine krystallinische Kruste abzusetzen an; erst nach 3 Wochen hat sie die gröfste Dicke erlangt. In einem offenen, aber bedeckten Gefäfs erhält man mehr als in einem verkorkten; aber das Abgesetzte wird dann nicht so deutlich krystallisirt, sondern bildet warzenförmige Gestalten, ähnlich dem unter dem Namen Gibbsit bekannten fossilen Hydrat. Nach Abgiefsung der Flüssigkeit kann man das Hydrat mit Wasser abwaschen, und nach dem Trocknen vom Glase ablösen. Die Krystalle sind zu klein, um der Form nach bestimmbar zu sein, zeigen aber deutlich pyramidale Endspitzen. Sie sind weifs, nur wenig durchscheinend. Bei +100° verlieren sie nichts an Gewicht, aber beim Glühen geben sie, ohne Formveränderung, 0,3465 Wasser. Sie bestehen also aus $\ddot{A}l\dot{H}^3$. Die Thonerde befindet sich in diesem Hydrat, in einer schwerer löslichen Modification, als in dem gewöhnlichen gallertartigen Hydrat, und von Säuren wird es nur unter den Bedingungen, wie geglühte Thonerde, aufgelöst. Wahrscheinlich ist die Ursache der Absetzung aus der Auflösung die, dafs

*) Privatim mitgetheilt.

es aus der löslichen in die schwerlösliche isomerische Modification übergeht.

Electronegative Metalle. Arsenige Säure ist dimorph.

Wöhler*) hat gezeigt, dafs die arsenige Säure die Eigenschaft besitzt, dimorph zu sein, d. h. in zwei mit einander nicht vereinbaren Formen zu krystallisiren. Er hat eine krystallisirte arsenige Säure beschrieben, die sich in einem Kobalt-Röstofen sublimirt hatte, und deren Krystallform nicht auf eine Form des regulären Systems zurückführbar war, wozu bekanntlich die gewöhnliche octaëdrisch krystallisirte Säure gehört. Ihre Krystalle, meist eine Linie lang, waren farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, und besafsen einen ausgezeichneten Perlmutterglanz, der ihnen, bei ihrer dünnen tafelförmigen Gestalt, ganz das Ansehen von dünnen Stilbit-Krystallen gab. Sie waren, wie Gyps, biegsam, und nach der Richtung ihrer Hauptfläche leicht spaltbar. Sie hatten im Uebrigen alle Eigenschaften der arsenigen Säure, und gaben bei der Sublimation Octaëder, ohne dafs es glückte, sie wieder in der vorigen, zum prismatischen System gehörenden Form zu erhalten. Nach einer von Mitscherlich gemachten Messung ist diese neue Form isomorph mit der des Antimonoxyds, wodurch der in der Mineralogie längst bekannte Umstand erklärt wird, dafs sich Antimon und Arsenik sehr oft Atom für Atom einander ersetzen, ohne Veränderung der Form der Verbindungen. Auf der anderen Seite zeigt Wöhler, dafs auch das Antimonoxyd in zweierlei Formen krystallisiren könne. Läfst man vollkommen arsenikfreies Antimon an der Luft verbrennen, so dafs das sich bildende, bei dieser Temperatur flüchtige Oxyd sich um das verbrennende Metall krystallisirt absetzen

Antimonoxyd, ebenfalls dimorph.

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 201.

kann, so findet man auf den längeren prismatischen Krystallen kleine, glänzende, reguläre Octaëder, die ebenfalls dasselbe Oxyd sind.

Antimon von Arsenik zu befreien.

Ich erwähnte im vorigen Jahresbericht, p. 98., der Angabe von Herberger und Buchner, dafs die Antimondämpfe, ähnlich dem Arsenik, knoblauchartig riechen sollen, was ich nicht bestätigt fand. Auch andere Chemiker sind nun darin übereinstimmend, und es sind nun von Pfaff *), Martius **) und Wöhler ***) Methoden angegeben worden, um das Antimon vollkommen arsenikfrei zu erhalten. Sie gehen alle darauf hinaus, das Antimon in oxydirtem Zustande auf trocknem Wege mit kohlensaurem Alkali zu behandeln, wodurch die arsenige Säure vollkommen ausgezogen wird, und Antimonoxyd oder antimonige Säure in Gestalt einer in kaltem Wasser unlöslichen Verbindung mit Kali zurückbleibt, die man alsdann durch Schmelzen mit schwarzem Flufs oder mit kohlensaurem Kali und Oel oder Kienrufs reducirt. Man erhält einen Regulus von Antimon, welcher beim Verbrennen im Geringsten nicht mehr nach Arsenik riecht. Die wohlfeilste Methode besteht darin, dafs man entweder Schwefelantimon mit hinreichend viel Salpeter und einem Zusatz von kohlensaurem Kali detonirt, oder dafs man Schwefelantimon röstet, alsdann mit Pottasche schmilzt, und in beiden Fällen nachher die Masse mit Wasser auslaugt.

Tellur, sein Atomgewicht u. spec. Gew.

Bei Fortsetzung der ausführlichen Arbeit über das Tellur, die ich im vorigen Jahresbericht, p. 101,

---

*) Pharm. Centralblatt, III. 665.

**) Kastner's Archiv für Chemie u. Meteorologie, VI. 253.

***) Tidskrift för Läkare och Pharmaceuter, Dec. 1832. p. 40., und Poggend. Annalen, XXVII. 628.

ankündigte, und wo ich daraus das, was seine Darstellung und Reinigung betrifft, mittheilte, haben sich bisher unbekannt gewesene Verhältnisse bei diesem Metall herausgestellt. Einen Theil davon habe ich in einer Abhandlung beschrieben, die der königl. Akademie in ihrer Versammlung am 12. Sept. 1832 mitgetheilt wurde *).

Was das specifische Gewicht dieses Metalles betrifft, so habe ich es höher gefunden, als irgend einer meiner Vorgänger. Der Grund hiervon ist, dafs das Tellur sich beim Erkalten sehr stark zusammenzieht, und dafs, bei schneller Erkaltung, die Oberfläche stark genug bleibt, den atmosphärischen Druck zu ertragen; dadurch bilden sich inwendig an mehren Stellen luftleere Höhlungen, welche erst an den Tag kommen, wenn man den Regulus zerschlägt. Diese Eigenschaft hat es mit dem Selen gemein. Läfst man das Metall langsam erkalten, so durchbricht die Luft gewöhnlich die obere Fläche, und man erhält eine grofse Höhlung in der Mitte, ringsum welche man Theile ohne Höhlungen abbrechen kann. Die Mittelzahl aus fünf Wägungen, von deren Resultaten das kleinste 6,2324 und das gröfste 6,2578 war, betrug 6,2445. Indefs ist wahrscheinlich das höchste Resultat das richtigste.

Als zu der Bestimmung, wie viel Sauerstoff diefs Metall bei Auflösung in Salpetersäure aufnehme, reines Tellur angewandt wurde, ergab sich bei drei Versuchen das Atomgewicht =801,74, 801,786 und

---

*) Dieser Aufsatz findet sich nicht in den Abhandlungen der Akademie für 1832, worin schon nicht weniger als fünf Abhandlungen chemischen Inhalts aufgenommen waren, und also für Abhandlungen aus anderen Wissenschaften Raum gelassen werden mufste.

802,838, wovon die Mittelzahl =802,121 nur wenig abweicht von 806,42, dem Resultat eines älteren Versuchs, welchen ich aus Mangel an Material nicht wiederholen konnte, und welcher abweichender ausfallen mufste, da die Methoden zur Reinigung des Tellurs damals weniger gut als jetzt bekannt waren.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dafs das Tellur zwei Oxydationsgrade hat, *tellurige Säure*, oder das zuvor bekannte Telluroxyd, und *Tellursäure*.

Tellurige Säure.

Die *tellurige Säure* zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, zwei isomerische Modificationen anzunehmen, von denen die eine unter dem Einflufs einer schwach erhöhten Temperatur entsteht, die andere aber durch Einwirkung von Alkalien auf die erstere gebildet wird. Die erstere werden wir die Modification *A*, und die letztere die Modification *B* nennen *).

Die Modification *B* bildet sich, wenn man Tellur in Salpetersäure löst, und sie findet sich in dieser Lösung so lange, als dieselbe die Eigenschaft besitzt, vom Wasser gefällt zu werden. Was niederfällt, ist die tellurige Säure *B*; nach einer kürzeren oder längeren Zeit, besonders wenn man die Lösung erwärmt, setzt sich eine Krystallrinde ab, welche die Modification *A* ist; nun fällt Wasser keine Säure mehr. Das Abgesetzte ist sehr schwerlöslich in Salpetersäure; denn, wenn man die Säure abgiefst und eindunstet, so findet man sehr wenig darin gelöst.

*) Ich ziehe diefs dem Gebrauche eigener Namen vor, auch dem von mir vorgeschlagenen Beisatz *para* zu dem einen Namen, und bezeichne die in Rede stehenden Modificationen, bis die Lehre von der Isomerie eine gröfsere Entwickelung erreicht, blofs mit den Buchstaben *A* und *B*.

löst. Die abgesetzte tellurige Säure enthält kein Wasser und keine Salpetersäure, mit Ausnahme einer geringen, in die Krystallkörner mechanisch eingeschlossenen Menge. Sie kann in einem bedeckten Tiegel ohne bemerkenswerthen Verlust geschmolzen werden. Geschmolzen, ist sie durchsichtig, dunkelgelb; nach dem Erkalten weifs und krystallinisch. Sie erhitzt sich während des Anschiefsens. Anfangs schmeckt sie nicht, hinterher aber metallisch. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, röthet sie dasselbe erst nach langer Berührung.

Die Modification *B* erhält man, wenn man tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali zusammenschmilzt, oder in kaustischem Alkali löst und durch Salpetersäure fällt, bis diese in sehr geringem Ueberschufs ist. Man erhält das Hydrat der tellurigen Säure in Gestalt eines weifsen, flockigen Niederschlags, welcher auf ein Filtrum gebracht, mit eiskaltem Wasser gewaschen, und an der Luft bei einer nicht 12° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden kann. Sie schmeckt metallisch und löst sich nicht so unbedeutend in Wasser. Sowohl die tellurige Säure als ihre Lösung röthet das Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Säuren, auch in Salpetersäure, ferner in kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure treibt, in Ammoniak u. s. w. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Modification *A*, auf welche Säuren und Ammoniak keine sichtbare Wirkung ausüben, und welche von kohlensauren Alkalien nur bei fortgesetztem Sieden aufgelöst wird.

Die Modification *B* hat im wasserhaltigen Zustand eine solche Neigung zum Uebergang in den Zustand *A*, dafs sie, sobald die Temperatur auf etwa 20° C. kommt, zu Körnern zusammenfällt, und sich

aus einer Pulpe eine klare Flüssigkeit mit einer geringen Menge körniger Säure am Boden bildet. Versucht man ihre Lösung in der Wärme abzudunsten, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslicheren Modification *A*, und verliert die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen.

Die tellurige Säure gibt eigene Salze, von denen ich jedoch bis jetzt nur solche, welche die Modification *B* enthalten, kennen gelernt habe. Ihre Salze bilden sich in mehren Sättigungsstufen, enthalten nämlich ein Atom Base, verbunden mit 1, 2 und 4 Atomen Säure. Die letzteren bilden sich vorzugsweise; die mit alkalischer Basis krystallisiren, und die geschmolzenen Quadritellurite bilden alle ein durchsichtiges Glas, wogegen die anderen, beim Erkalten der geschmolzenen Masse, gewöhnlich ganz ausgezeichnet krystallisiren.

Tellursäure.

Tellursäure. Das Tellur hat auch eine höhere Säure. Diese bildet sich auf nassem Wege durch Königswasser höchst unvollkommen; allein auf trocknem Wege entsteht sie, wenn tellurige Säure mit Salpeter behandelt wird. Dafs sie nicht schon früher bei Behandlung des Tellurs entdeckt wurde, kommt davon her, dafs das tellursaure Salz, welches dabei gebildet wird, theils eine unerwartete isomerische Modification darstellt, theils, wenn die Temperatur zu hoch steigt, in ein tellurigsaures verwandelt wird.

Die beste Weise, Tellursäure zu erhalten, ist folgende: Man schmilzt kohlensaures Kali und tellurige Säure zu gleichen Theilen zusammen, löst das Salz in Wasser, setzt Kalihydrat, welches mindestens eben so viel, besser noch mehr Kali als das Salz enthält, hinzu, und leitet alsdann Chlorgas in die Lösung, bis die anfängliche Trübung und gefällte

Masse wieder ganz verschwunden sind und sie nach Chlor riecht. Man vermischt die klare Flüssigkeit mit etwas Chlorbarium und filtrirt, wenn ein Niederschlag entstanden ist. Dieser ist schwefelsaurer oder selensaurer Baryt. Nun setzt man Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit ganz neutral oder etwas übersättigt worden ist, und fällt nun den tellursauren Baryt mit Chlorbarium. Der Niederschlag ist im ersten Augenblicke voluminös, wird aber bald körnig und fällt schnell zu Boden. Geschieht diefs nicht, so enthält er tellurigsauren Baryt. Das Salz wird nun gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, und sodann durch Digestion mit einem Viertel seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt worden, zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, im Wasserbade dem gröfsten Theile nach verdunstet, und endlich dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, wobei die Säure in plattgedrückten, sechsseitigen Prismen mit ganz stumpfer, vierseitiger Zuspitzung anschiefst. Bei Ueberschufs an Schwefelsäure schiefst sie am deutlichsten an; die Schwefelsäure kann mit concentrirtem Alkohol fortgenommen werden.

In diesem Zustand enthält die Tellursäure 23,5 Procent Wasser, welche sie nicht bei 100° C. verliert. Ueber diese Temperatur hinaus, jedoch noch weit unterhalb der Glühhitze, verliert sie 15,6 Procent oder zwei Drittel ihres Wassergehalts, ohne dafs deshalb die Krystalle zerfallen.

Nun löst sich die Säure so träge in Wasser, dafs es scheint, sie sei unlöslich; allein bei langer Einwirkung sowohl als beim Kochen löst sie sich allmälig. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung eine noch höhere Temperatur, und es bleibt dann ein citrongelbes, in allen Flüs-

sigkeiten unlösliches Pulver, welches Tellursäure in einer isomerischen Modification ist, die ganz der Modification *A* der tellurigen Säure entspricht, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, dafs sie eigene Salze gibt, bestimmt verschieden von den Salzen der in Wasser löslichen Säure, welche wir die Modification *B* nennen wollen.

Erhitzt man die Säure noch höher, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoffgas aus, und hinterläfst tellurige Säure als schneeweifses Pulver.

Wenn man bei dem Versuche, die Modification *A* hervorzubringen, die Hitze so hoch treibt, dafs etwas tellurige Säure gebildet wird, so kann man diese leicht durch starke Salzsäure abscheiden; diese löst die tellurige Säure auf, ohne die Tellursäure anzugreifen, welche sie erst bei höherer Temperatur, noch dazu sehr träge und unter Entwickelung von Chlor, auflöst.

In der Tellursäure nimmt das Metall anderthalb Mal so viel Sauerstoff auf, als in der tellurigen Säure. Dadurch bestätigt es sich abermals, dafs die tellurige Säure aus Einem Atome Radical und zwei Atomen Sauerstoff besteht, und ferner folgt, dafs die Tellursäure drei Atome Sauerstoff enthält, $=\dddot{\mathrm{Te}}$ ist. Die krystallisirte Säure ist $=\dddot{\mathrm{Te}}\dot{\overline{\mathrm{H}}}^{3}$, welche sich in einer gewissen Temperatur verwandelt in $\dddot{\mathrm{Te}}\dot{\overline{\mathrm{H}}}$. In Hundert besteht die Tellursäure aus 72,78 Tellur und 27,22 Sauerstoff. Sie hat, wie die tellurige Säure, die Neigung, Salze mit 1, 2 und 4 Atomen Säure auf 1 Atom Basis zu geben; und die Salze der Modification *B* gehen bei Erhitzung zuerst in Salze der Modification *A* über, und verwandeln sich dann, unter Sauerstoffentwickelung, in tellurigsaure; doch ist hierzu Glühhitze erforderlich.

Erhitzt man tellurige Säure mit Salpeter bei einer noch nicht bis zum Glühen reichenden, aber so lange als Stickstoffgas fortgeht unterhaltenen Temperatur, und laugt alsdann den Salpeter aus, so bleibt ein citrongelbes Pulver zurück, welches $\dot{K}\dddot{T}e^4$ in der Modification *A* ist, und weder von Wasser, noch auf nassem Wege von Säuren oder Alkalien gelöst wird. Erhitzt man das Gemenge stärker, so treibt diefs Salz Säure aus dem überschüssigen Salpeter, und der Rückstand wird meist weifs. Dieser ist nun noch ein *A*-Salz, aber ein mehr mit Base gesättigtes. Es ist dieses Salz, welches man für Telluroxyd in einem, allen Lösemitteln widerstehenden, und nur nach Schmelzung mit Alkali wieder löslichen Zustand ansah. Für sich geschmolzen, läfst es Sauerstoffgas entweichen, und es bleibt ein in Wasser lösliches tellurigsaures Salz zurück. Aber auch die *B*-Salze haben ihre Eigenheiten. Sättigt man zum Beispiel die *B*-Säure mit kohlensaurem Natron und verdunstet, so scheidet sich das Salz als eine zähe, trägflüssige, farblose, durchsichtige Masse am Boden ab. Diefs geschieht auch bei freiwilliger Verdunstung.

Die Darstellung eines niedrigeren Oxydationsgrades als die tellurige Säure, dessen Dasein ich nach dem von H. Rose entdeckten niederen Chlortellur vermuthete, ist mir nicht geglückt.

Die Tellursäure wird nicht sogleich vom Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie kann folglich erhalten werden, wenn man tellursaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und Wasser zersetzt; allein wenn man eine schwache Lösung von Tellursäure in Wasser mit Schwefelwasserstoff sättigt und in einer zugepfropften Flasche an einem warmen Ort stehen läfst, so setzt sich *Tellursulfid* ab, welches gewöhnlich die Innenseite des Gefäfses als eine

schwarzgraue, metallisch-glänzende und leicht abzureibende Rinde überzieht.

Darstellung des Tellurs aus Blättererz.

Berthier *) hat folgende Darstellungs-Methoden des Tellurs aus Blättererz vorgeschlagen: 1) Das fein gepulverte Erz wird so lange mit Salzsäure ausgekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt; es bleibt dabei Tellurgold ungelöst zurück. Aus diesem zieht man das Tellur mit Salpetersäure aus, nach deren Verdunstung man es als tellurige Säure erhält. 2) Das zur Gewinnung von Tellur bestimmte Blättererz wird in 3 gleiche Theile getheilt. Der eine davon wird mit 8 Th. Salpeter und 20 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt (mit letzterem wird nur eine Mäfsigung der Verbrennung bezweckt), und die Masse in einem hessischen Tiegel abgebrannt; wenn sie halb geschmolzen ist, ohne sich von entwickeltem Gase weiter aufzublähen, wird sie mit einem eisernen Löffel herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und mit dem andern Theile von Blättererz und 8 Th. Salpeter vermischt, und in demselben Tiegel erhitzt. Diefs wird noch einmal mit der letzten Portion wiederholt, die alsdann so erhitzt wird, dafs die Masse schmilzt, worauf man den Tiegel erkalten läfst. Unter der Salzmasse findet man einen Regulus, bestehend aus Blei, Gold, Silber und Antimon, der zu gute gemacht wird. Er enthält kaum noch Spuren von Tellur. Die Salzmasse wird gepulvert und ausgelaugt. Die Lösung enthält tellurigsaures Kali, und das Ungelöste ist antimonsaures Bleioxyd, welches man wegwirft. Die Lösung wird mit Schwefelsäure stark übersättigt, und das Tellur im Kochen auf blankes Eisen gefällt. Man erkennt, dafs das Tellur voll-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 154.

lig ausgefällt sei, wenn eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Schwefelwasserstoff gebräunt wird.

Titan, ungewöhnlich grofses Stück.

Nöggerath *) hat ein ausgezeichnetes Stück Titan-Metall beschrieben, welches sich zu Düren in der Sammlung des Bergmeisters Schulze befindet. Seine Herkunft ist unbekannt; es scheint aus einem Hohofen herzustammen. Es wiegt 6 Unzen, wovon wenigstens 4 Unzen metallisches Titan sind; dieses ist glänzend kupferroth, theils derb, theils mit glänzenden Krystallfacetten. Es scheint ein Theil eines noch gröfseren Stücks zu sein.

Electropositive Metalle. Gold-Purpur.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten eine Menge abweichender Meinungen und Versuche über den Goldpurpur und dessen Zusammensetzung angeführt. Die Meisten sind der Ansicht, dafs er Gold in metallischer Form enthalte. Dieser Meinung ist nun auch Gay-Lussac **) beigetreten. Auf Veranlassung der Versuche von Marcadieu (Jahresb. 1829, p. 117.) hat er ebenfalls einen ähnlichen angestellt. Er schmolz 1,5 Grm. Silber, 0,200 Grm. Gold und 0,3505 Grm. Zinn unter einer Bedeckung von Borax zusammen. Bei Behandlung des so erhaltenen Regulus mit Salpetersäure blieben 0,701 Grm. eines dunkel purpurfarbenen Pulvers zurück, welches im Glühen zu 0,648 Grm. reducirt wurde und dabei nur Wasser gab. Bei der Annahme, dafs der erhaltene Purpur alles angewandte Zinn in Form von Oxyd enthielte, verbunden mit einer Quantität Wassers, dessen Sauerstoff halb so viel als der des Zinnoxyds betrüge, und alles Gold in metallischem Zustande, müfste der erhaltene Purpur 0,6994 wiegen. Auch mit anderen relativen Propor-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 385.

**) Annales de Ch. et de Ph. V. 385.

tionen von Gold und Zinn bekam Gay-Lussac Resultate, die mit dem vorhergehenden übereinzustimmen schienen, dafs nämlich das Gold im Purpur in metallischem Zustand, und verbunden mit variirenden Mengen von Zinnoxydhydrat, enthalten sei. Diese Arten von Purpur haben nicht die Durchsichtigkeit des auf gewöhnlichem Wege bereiteten Purpurs, auch nicht seine Löslichkeit in kaustischem Ammoniak. Diesen Umstand schreibt Gay-Lussac der stärkeren Aggregation ihrer Theilchen zu. Seine Erklärung lautet: Der Purpur ist eine wirkliche *chemische Verbindung von metallischem Gold mit Zinnoxydhydrat, oder es findet wenigstens zwischen dem Gold und dem Zinnoxyd une cohérence intime sans diffusion statt,* wie es mit vielen anderen Niederschlägen der Fall ist. — Die Behauptung, dafs das Gold in metallischem Zustand darin enthalten sei, gründet sich natürlicherweise auf den Umstand, dafs das Gold nicht von Salpetersäure oxydirt wird. Wiewohl diefs für Gold, wie für Platin, im Allgemeinen gilt, so sind doch bei letzterem Fälle bekannt, wo durch die Verwandtschaft desselben zu dem Oxyd eines anderen Metalls die Oxydation des ersteren durch Salpetersäure bestimmt wird. Dasselbe kann auch mit Gold der Fall sein. Die von Gay-Lussac angeführte Thatsache bringt uns also um keinen Schritt weiter als wir waren.

Gleichzeitig hat auch Fuchs *) Ideen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs mitgetheilt. Derselbe hat ein weiter unten beschriebenes Sesquioxyd vom Zinn entdeckt, welches aus 2 At. Zinn und 3 At. Sauerstoff besteht. Wenn dieses Oxyd oder des-

*) Kastner's Archiv, V. 373., auch im N. Jahrb. d. Ch. u. Phys. V. 267.

sen entsprechendes Chlorid zur Bereitung des Purpurs angewendet wird, so erhält man diesen sogleich sehr schön ohne vorhergehendes Probiren. Ich werde Fuchs's eigene Worte anführen: „Mit Goldauflösung gibt die Lösung des Zinnsesquichlorids einen so schönen Purpur, wie ich ihn noch nie erhalten habe. Denselben Purpur erhält man auch, wenn man unmittelbar das nasse Sesquioxyd damit übergiefst und umrührt; läfst man aber das Gemische eine Zeit lang stehen, so zersetzt sich der Purpur wieder gröfstentheils, zumal wenn die Goldauflösung nicht sehr verdünnt war, indem er sich theils völlig metallisch reducirt, theils sich mit Zinnoxyd in der vorhandenen freien Salzsäure *wieder auflöst.* — Dieses Verhalten des Zinnsesquioxyds zur Goldauflösung möchte zu folgender Erklärung der Bildung und chemischen Constitution des Goldpurpurs berechtigen: wenn Goldoxyd und Zinnsesquioxyd mit einander in Berührung kommen, so bildet sich dadurch, dafs sich ein Aequivalent Sauerstoff mit dem Sesquioxyd verbindet, auf der einen Seite Zinnoxyd oder Zinnsäure, und auf der anderen rothes Goldoxyd, und indem sich beide mit einander vereinigen, entsteht Goldpurpur, der also nichts Anderes ist, als zinnsaures, rothes Goldoxyd." So weit Fuchs. Versinnlichen wir uns diese Erklärung mit Zeichen, so bekommen wir von einem Atom $\dddot{Sn}$ und einem Atom $\dddot{Au}$, indem letzteres an ersteres ein Atom Sauerstoff abtritt, 2 Atome $\ddot{Sn}$ (oder wenn man will ein Atom $\dddot{Sn}$) und 2 At. $\dot{Au}$ (oder 1 Atom $\ddot{Au}$), und daraus entsteht $\dot{Au}\ddot{Sn}$. Diese Erklärung ist höchst einfach; dafs sie aber ganz unrichtig sei, ist daraus zu ersehen, dafs nach dieser Ansicht beim Glühen des Purpurs, wobei das Gold stets aus der Verbin-

dung tritt und metallisches Aussehen annimmt, ein Atom Sauerstoffgas weggehen müfste, was doch nicht der Fall ist.

Platin, dessen Schweifsbarkeit.

Bekanntlich beruht die Möglichkeit, das Platin in einer zusammenhängenden Masse zu erhalten, auf seiner Schweifsbarkeit, einer Eigenschaft, die es selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur besitzt, wenn es sich in fein zertheiltem Zustande befindet. Es ist bekannt, dafs man sein Pulver, feucht oder trocken, in einem passenden Apparat nur heftig zusammenzupressen braucht, um es in einer Masse von starkem Zusammenhang zu bekommen, die nachher geglüht und geschmiedet wird. Als nothwendige Vorsicht gab Wollaston an, dafs das Pulver hierbei nicht das kleinste glänzende Partikelchen enthalten dürfe, und schrieb daher vor, den Platinschwamm in einem hölzernen Mörser zu Pulver zu zerreiben (Jahresbericht 1830, p. 106.). Marshall *) giebt an, dafs man in Rufsland die Masse in einem gufseisernen Mörser mit einem gufseisernen Pistill reibe und sie dessen ungeachtet zusammenhängend erhalte. Hierbei wäre es jedoch möglich, dafs auf diese Weise der bei chemischen Platingefäfsen vorkommende, unangenehme Fehler, im Glühen blasig zu werden, entstehen könnte, und dafs es gerade diefs war, was Wollaston durch die gröfsere Sorgfalt beim Reiben vermeiden wollte. Er selbst äufserte mir mehr als einmal, dafs ihm bei seiner Methode, das Platin schmiedbar zu machen, die Beseitigung dieses Fehlers die meiste Schwierigkeit gemacht habe. — Im Allgemeinen hat man diese Eigenschaft des Platins nicht benutzt, um, wie beim Eisen, zwei gröfsere Stücke mit einander zu vereinigen; man glaubt sogar, das Platin sei in

*) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 321.

Stücken nicht schweifsbar. Marx *) indessen hat zu zeigen gesucht, dafs diefs ganz leicht auszuführen ist. Die zu schweifsende Oberfläche mufs vollkommen rein, besonders frei von Rost sein, und darf vorher nicht gehämmert werden, weil sie dadurch verunreinigt wird. Legt man die reinen Flächen auf einander, und gibt bei guter Weifsglühhitze einen nicht zu starken Schlag darauf, so haften sie zusammen, und können durch erneuertes Erhitzen und gelindes Hämmern, wodurch jedoch das Metall nicht gestreckt werden darf, so fest mit einander vereinigt werden, dafs man beim Zerschneiden der geschweifsten Stelle nicht die geringste Spur einer Trennungslinie bemerkt. Marx macht darauf aufmerksam, dafs man, vermöge dieser Eigenschaft, Risse und Löcher in Platintiegeln ohne Löthung leicht wieder repariren kann, auf die Art, dafs man ein feines Loch mit einem Stückchen Platindrath ausfüllt, diesen abzwackt, durch einige Hammerschläge abplattet, den Tiegel alsdann weifsglühend macht, und die Stelle hämmert, bis völlige Vereinigung statt findet. Gröfsere Löcher werden mit einem Stückchen Platinblech bedeckt, indem man es kalt festnagelt und alsdann zuschweifst. — Wenn diefs so leicht ausführbar ist, wie es aussieht, so hat Marx durch diese Angabe sowohl der Wissenschaft als der Industrie einen grofsen Dienst geleistet.

Platin in fein vertheiltem Zustande.

Wenn man, nach Döbereiner's Beobachtung **), wohl ausgewaschenes Platinoxyd-Kali oder Natron mit Ameisensäure übergiefst, so wird das Metall reducirt, und man erhält, unter heftiger Reaction, ameisensaures Alkali, Kohlensäuregas und ein

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 159.
**) A. a. O. p. 290.

schwarzes Pulver von ungewöhnlicher Zündkraft. Es besitzt dieselbe Eigenschaft wie die Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien zu absorbiren; wird es z. B. mit Rosenwasser gewaschen, so nimmt es das Oel auf, und wird es alsdann getrocknet, so entzündet es zuletzt das Oel und wird glühend.

Silber, neue Reductionsart aus Chlorsilber.

Mohr *) gibt folgende Methode an, aus Chlorsilber das Silber zu reduciren. Man vermischt ersteres genau mit $\frac{1}{3}$ gepulvertem Colophonium, und füllt mit dem Gemenge einen Tiegel, worin man es gelinde erhitzt, bis keine Flamme mehr herausbrennt. Sobald die Farbe derselben nicht mehr grün erscheint, ist die Reduction beendigt. Nun setzt man etwas Borax zu und schmilzt das Silber zusammen. Bei dieser Operation hat man nicht das Spritzen zu befürchten, welches beim Schmelzen mit kohlensauren Kali so leicht statt findet. — Zu demselben Endzweck vermischt Gay-Lussac 5 Th. Chlorsilber mit 1 Th. Kalkhydrat, und schmilzt. Das gebildete Chlorcalcium dient dem reducirten Silber als Fluss, da aber nicht eher Schmelzung eintritt, als bis das Sauerstoffgas und Wasser weggegangen sind, so findet auch hier kein Spritzen statt.

Zinn, neues Oxyd desselben.

Bekanntlich bildet das Zinn mit Schwefel drei verschiedene Verbindungen, von denen die eine aus 2 At. Zinn und 3 At. Schwefel besteht. Eine dieser Verbindung entsprechende Oxydationsstufe war bisher nicht bekannt. Fuchs **) hat nun eine Methode entdeckt, eine solche darzustellen. Man löst Zinn bis zu völliger Sättigung in Salzsäure auf, vermischt die Lösung mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und kocht, wobei das Eisen die Stelle des Zinns

---

*) Annalen der Pharmacie III. 331.

**) Kastner's Archiv für Ch. u. Meteorol. V. 368.

im Chlorür einnimmt, und das Zinn sich, Atom für Atom, mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds verbindet. Es muſs hierdurch ein Zinnoxyd von der Zusammensetzung des Eisenoxyds entstehen, ein Sesquioxyd, welches aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht. Fuchs bemerkt, daſs sich bei dem Versuche zuerst etwas Eisenoxydhydrat in der Flüssigkeit auflöse, ohne etwas zu fällen, daſs aber bei fernerem Zusatz von Oxydhydrat ein Niederschlag entsteht, der schleimig, weiſs, oder blaſsgelb, und in frisch gefälltem Zustande in Salzsäure löslich ist. Mit natürlichem Eisenoxyd erhält man ihn nicht, wie fein es auch dazu gerieben wird; mit Manganoxyd kann er erhalten werden. Wurde das Sesquioxyd so lange mit der Flüssigkeit gekocht, daſs diese sehr concentrirt zu werden anfing, so löste es sich wieder auf und wurde nachher durch Wasser gefällt; allein dieser Niederschlag enthielt ein basisches Zinnchlorür eingemengt.

Ich habe diese Versuche wiederholt und die Angaben von Fuchs bestätigt gefunden. Es ist schwer, das Sesquioxyd völlig frei von unaufgelöstem Eisenoxydhydrat zu bekommen. Ich erhielt es folgendermaaſsen eisenfrei: Das Zinnchlorür wurde mit Ammoniak neutralisirt, und diese Flüssigkeit mit einer dunkelrothen Lösung von basischem Eisenchlorid vermischt, welches durch Sättigung des Chlorids mit frisch gefälltem Eisenoxydhydrat erhalten war. Mit dieser gemischten Flüssigkeit wurde eine Flasche fast angefüllt und in eine Temperatur von +80° gestellt. Allmälig verlor sich die dunkelrothe Farbe, und es schlug sich ein weiſses, kaum merklich ins Gelbe ziehendes Zinnoxyd nieder, welches dem Ansehen nach ganz verschieden von den beiden anderen Zinnoxyden war. In Salzsäure gelöst, gab es eine Auflö-

sung von rein zusammenziehendem Geschmack, die in Goldauflösung einen vollkommnen Purpur hervorbrachte. Man hat die Frage aufgeworfen, ob es wohl eine eigenthümliche Oxydationsstufe sei; denn es könnte auch eine Verbindung von 1 At. Oxydul mit 1 At. Oxyd sein. Um diefs zu entscheiden, versuchte ich sein Verhalten zu kaustischem Ammoniak, worin das Zinnoxydul fast unlöslich ist. Das Sesquioxyd löste sich darin nach geringem Umschütteln auf, und was ungelöst blieb, löste sich bei Zumischung von Wasser vollständig auf. Es ist also entschieden, dafs es kein Zinnoxydul eingemischt enthält, und da die entsprechende Chlorverbindung Purpur fällt, was das Zinnchlorid nicht thut, so ist es klar, dafs es eine Oxydationsstufe enthält, die weder Oxydul noch Oxyd ist.

Wismuth, neues Superoxyd. Verändertes Atomgewicht.

Eine neue höhere Oxydationsstufe des Wismuths ist von Aug. Stromeyer *) entdeckt worden. Dieses Oxyd war allerdings schon vor ihm von Buchholz und Brandes bei der Analyse eines wismuthhaltigen Minerals bemerkt worden; sie hatten es aber nicht isolirt, und so war man bisher nicht weiter aufmerksam darauf. Diese Angaben aber veranlafsten Stromeyer zu dieser Untersuchung. Er bereitet dieses Oxyd auf folgende Art: Wismuthoxyd, erhalten durch Glühen von basischem salpetersaurem Salz, wird zu feinem Pulver gerieben, und davon das feinste abgeschlämmt. Dieses wird mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron so lange gekocht, bis es schwarzbraun geworden ist. Da es schwer hält, die letzten Antheile Oxyd in Superoxyd zu verwandeln, so hat man das schwarze Pulver noch mit Salpetersäure, die mit ihrem 9fachen Gewicht Wasser

*) Poggend. Annal. XXVI. 548.

verdünnt ist, zu digeriren. Bei Anwendung von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält man ein Gemenge von Superoxyd und basischem Chlorwismuth, aus dem sich letzteres nicht vollständig durch Salpetersäure ausziehen läfst. Das Hydrat des Wismuthoxyds wird nicht so schnell in Superoxyd umgeändert; die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser wirkt seiner Vereinigung mit Sauerstoff entgegen; jedoch erhält man auch mit dem Hydrat zuletzt Superoxyd. — Das Wismuthsuperoxyd gleicht dem Bleisuperoxyd. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers nicht bedeutend übersteigt, wird es in Oxyd und Sauerstoffgas zerlegt. Es enthält kein Wasser, und wenn es solches gibt, so beweist diefs die Gegenwart von basischem Salz. Mit brennbaren Körpern verglimmt es lebhaft, wenn das Gemenge an einem Punkt angezündet wird. Von Wasserstoffgas wird es bei einer gelinden Hitze zu Oxyd reducirt. Von Salzsäure wird es mit Chlorentwickelung aufgelöst. Schwefelsäure, so wie Phosphorsäure, entwickeln Sauerstoffgas daraus. Schweflige Säure wirkt nicht darauf. Eben so wenig kalte Salpetersäure; im Kochen entwickelt sie Sauerstoffgas. Stromeyer fand, dafs das Metall darin mit $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden ist (85,507 Wismuth und 14,493 Sauerstoff). Da wir aus der specifischen Wärme des Wismuths, wie sie von Dulong und Petit gefunden wurde, geschlossen hatten, dafs das Wismuthoxyd aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff bestünde, und das nun von Stromeyer gefundene Multiplum hiermit nicht vereinbar ist, so mufs in diesem Falle die spec. Wärme unberücksichtigt bleiben, und das Wismuthoxyd als $Bi+O$, und das Superoxyd als $2Bi+3O$ betrachtet werden. Alsdann ist das Atomgewicht

des Wismuths 886,918, wie wir schon vor Anwen-
dung der spec. Wärme angenommen hatten.

Wismuthsuboxyd.

Nach Vogel's Angabe *) entsteht, wenn
basisches salpetersaures Wismuthoxyd in einer v
schlossenen Flasche mit einer wäfsrigen Zinnchlo
Lösung digerirt, ein schwarzes Pulver, welches W
muthsuboxyd zu sein scheint. Nachdem man es
kochendem Wasser ausgewaschen hat, wird es
luftleeren Raum getrocknet. Es läfst sich entzün
und verbrennt zu gewöhnlichem Wismuthoxyd.
Hülfe von Wärme löst es sich in Salzsäure auf;
sich diese Lösung sonst verhalte, ist nicht ange
ben. Dieser Gegenstand hätte wohl eine nähere U
tersuchung verdient, ehe er bekannt gemacht wu
Ich verweise übrigens auf p. 109. im Jahresb. 18

Blei, Reinigung der Bleiglätte von Kupfer.

Bischof **) hat gezeigt, dafs man Bleig
sehr schnell und vollständig von Kupferoxyd re
gen kann, wenn man sie in einem verschlosse
Gefäfse einige Zeit lang mit einer Lösung von k
lensaurem Ammoniak digerirt. Durch Destilla
kann man das Ammoniak aus der abgegossenen Fl
sigkeit wieder erhalten. Aufserdem fand er, d
wenn Kupferoxydhydrat in kohlensaurem Ammon
aufgelöst wird, nach dem Abdestilliren kohlensau
Kupferoxyd zurückbleibt; wurde aber Kupferox
darin aufgelöst, so entstand während der Desti
tion ein brauner Niederschlag. Wird das Bleiox
in einer Säure, z. B. Essigsäure aufgelöst, so k
das Kupfer vollkommen durch Blei niedergeschla
werden, wenn die Lösung überschüssige Säure e
hält, nicht aber, wenn das Salz neutral ist.

D

*) Journal de Pharmacie, XVIII. 300.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 65.

Mennige.

Dumas *) hat die Mennige analysirt; nach ihm ist sie nicht so zusammengesetzt, wie man bisher vermuthete, nämlich aus 2 At. Blei und 3. At. Sauerstoff. Dieses Resultat war hervorgegangen aus einer von mir im J. 1808 oder 1809 angestellten Analyse, gerade als eben die Lehre von den bestimmten Proportionen meine Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen anfing, eine Analyse, die gewifs gegenwärtig keine entscheidende Stimme mehr hat, und gegen welche Dumas die gegründete Bemerkung macht, dafs auf die Art, wie ich mittelst freier Essigsäure aus der Mennige den Ueberschufs von Bleioxyd wegzunehmen suchte, sich eine Portion braunes Oxyd bilden konnte. Dumas konnte, bei Anwendung von reinem kohlensauren Bleioxyd, indem er es bei der zur Bildung der Mennige erforderlichen Temperatur einer mehrtägigen Einwirkung von Sauerstoffgas oder atm. Luft aussetzte, den Sauerstoffgehalt der Mennige nie höher bringen, als dafs sie beim Glühen mehr als 2,1 p. c. an Sauerstoffgas verlor. Auch als er aus gewöhnlicher Mennige das Bleioxyd mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd auszog, gelangte er zu keinem gröfseren Sauerstoff-Verlust als 2,316. Da diefs um $\frac{1}{2}$ Procent von dem Sauerstoffgehalt differirt, welcher der Formel $\dddot{P}b$ entspricht, und dagegen völlig mit der Sauerstoffmenge übereinstimmt, welche die Mennige entwickeln müfste, wenn sie aus 1 At. Superoxyd und 2 At. Oxyd $=\dot{P}b^2\ddot{P}b$ bestände, so nimmt Dumas diese letztere Zusammensetzung an. Das relative Verhältnifs von 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff ist hier dasselbe wie im Eisenoxyd-Oxydul und mehreren ähnlich zusammengesetzten Oxyden. Es ist sehr möglich, dafs die

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 398.

richtige Formel $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\dddot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$ wäre, dafs also die Menige ein noch nicht isolirt dargestelltes Oxyd, besteh aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff, enthielte, d welche Annahme die im Jahresb. 1830, p. 132, geführte Thatsache, dafs sich die Mennige mit co centrirter Essigsäure zu einem farblosen Salz ve nigt, aus dem sich erst allmälig braunes Superox entwickelt, nur schwer erklärbar ist. Hiermit auch recht gut die Zusammensetzung der von He tou-Labillardière untersuchten, krystallisi Mennige vereinbar, die aus 4 At. Metall und 5 Sauerstoff $= \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2\,\dddot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$ bestand (vergl. Jahresb. 18 p. 116.).

Zink, dessen Reinigung.

In Folge einer von der Hagen-Bucholz'sc Stiftung ausgesetzten Preisfrage, betreffend die D stellung von reinem Zink, reinem Zinkoxyd, und Ursache, wenn letzteres nach dem Glühen die ge Farbe behält, sind diese Umstände dahin beantw tet worden, dafs man das Zink nicht vollkom rein bekommt, weder durch Schmelzen mit Sch fel und Fett, noch durch Destillation, sondern zu seiner Reinigung erst die Darstellung von rei Zinkoxyd erforderlich ist, welches alsdann mit Ko in einem Destillationsgefäfse reducirt wird *). Die sache der bleibenden gelben Farbe des Zinkoxy ist am gewöhnlichsten Eisenoxyd, zuweilen Cadm oxyd, und war das Zinkoxyd mit kaustischem Al aus schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, so enthält es wohl Alkali als Schwefelsäure, und wird dann du Glühen gelb. Uebrigens besitzt das Zinkoxyd im sammengesinterten Zustande diese gelbe Farbe, se

*) Pharm. Centralblatt, III. 807.

wenn es rein ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets schön gelb.

Bereitung von reinem Zinkoxyd aus Zinkvitriol.

Zur Bereitung von reinem Zinkoxyd aus käuflichem Zinkvitriol gibt Duflos *) folgende Methode an, die weniger umständlich zu sein scheint, als die von Hermann angegebene (Jahresb. 1828, p. 139.). Man löst das Salz in dem 6fachen Gewicht Wassers auf und digerirt die Lösung so lange mit gekörntem Zink, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Darauf wird die Lösung mit ein wenig chlorigsaurem Natron vermischt und damit bis zur höheren Oxydation des Eisens digerirt. Eine Probe, dafs diefs der Fall sei, ist, wenn eine Lösung von rothem Cyaneisenkalium die Flüssigkeit rein rothgelb, ohne Stich ins Grüne, fällt. Das Eisenoxyd wird alsdann mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, welches man allmälig unter Umrühren so lange hinzusetzt, bis man sieht, dafs zuletzt nur Zinkoxyd gefällt wird. Alsdann läfst man die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit dem zinkoxydhaltigen Niederschlage digeriren. Wird nun eine Probe der klaren Flüssigkeit von Hydrothion-Alkali rein weifs gefällt, so wird sie kochend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen; im entgegengesetzten Falle schlägt man nur etwas Zinkoxyd nieder, und digerirt die Flüssigkeit von Neuem damit, bis man sie bei neuer Prüfung rein findet. Das niedergeschlagene kohlensaure Zinkoxyd wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und gibt, nach Austreibung der Kohlensäure, ein Zinkoxyd, welches vollkommen rein ist. Hierzu ist jedoch noch ein Umstand erforderlich, dafs nämlich der Zinkvitriol keine schwefelsaure Talkerde ent-

*) Neues Jahrb. der Ch. u. Ph. VI. 290.

halte, in welchem Falle diese Erde dem Oxy[illegible]
gemengt würde.

Schwefelzink. Nöggerath und Bischof *) haben eine[illegible]
ter beschrieben, der sich auf Holz gebildet [illegible]
das mehrere Hundert Jahre in zinkhaltigem Gr[illegible]
wasser versenkt lag. Dieser Sinter enthielt, [illegible]
anderen aus dem Wasser abgesetzten Materi[illegible]
seines Gewichts Schwefelzink, gebildet, aller W[illegible]
scheinlichkeit nach, aus schwefelsaurem Zink[illegible]
gleich wie, nach den bekannten Versuchen von [illegible]
gel, schwefelsaures Alkali mit der Zeit durch [illegible]
aufgelöste organische Materien in Schwefelmetall [illegible]
wandelt wird.

Eisen, krystallisirtes. Wöhler **) hat würfelförmige und regul[illegible]
taëdrische Krystalle von metallischem Eisen bes[illegible]
ben. Die ersteren konnten, als vollkommene [illegible]
fel mit rechtwinkliger Spaltbarkeit, leicht aus [illegible]
eisenplatten herausgeschlagen werden, die wä[illegible]
der ganzen Schmelzzeit in dem Mauerwerk eines [illegible]
ofens der beständigen Weifsglühhitze ausgeset[illegible]
ren. Die octaëdrischen Krystalle bekleidete[illegible]
Höhlungen einer im Gufs undicht ausgefallene[illegible]
fsen Gufseisen-Walze. Sie hinterliefsen beim [illegible]
lösen Graphitblättchen und eine Quantität K[illegible]
erde, die $2\frac{1}{2}$ Proc. Kiesel in diesem Eisen ents[illegible]
Sie enthielten aufserdem Spuren von Pho[illegible]
Schwefel und Mangan. — Die Eigenschaft zu [illegible]
stallisiren, kommt beim Eisen öfter vor, als [illegible]
glaubt. Die eisernen Verankerungen in den [illegible]
öfen sind stets krystallisirt. Ich besitze eine[illegible]
chen Eisenstab, auf dessen Bruch ein Würfel [illegible]
ungefähr 3 Linien Seite hervorsteht. Durch S[illegible]

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 245.
**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 206.

den und Walzen werden diese Krystalle ausgezogen und ihr Gefüge zerstört, wodurch das fadige oder sehnige Gefüge des geschmiedeten Eisens entsteht. Die Schmiede, wenn sie gröſsere Eisenstücke zusammenschweiſsen, brennen das Eisen an der geschweiſsten Stelle. Hierdurch wird bewirkt, daſs das Eisen an dieser Stelle krystallinische Textur annimmt, welche nachher nicht durch Hämmern zerstört wird. Deshalb bricht das Stück leicht von Neuem zunächst an der geschweiſsten Stelle ab, und zeigt daselbst auf der Bruchfläche krystallinische Textur.

Eisen vor Rost zu bewahren.

Payen *) hat auf einen bekannten, aber fast nicht angewandten Umstand wieder aufmerksam gemacht, daſs nämlich Pottasche das Eisen vor Rost schützt. Durch genügende Versuche zeigt er, daſs diese Eigenschaft der Alkalinität eigenthümlich ist, und auch dem Kalkwasser zukommt. $\frac{1}{2000}$ kohlensaures Kali in Wasser aufgelöst, ist hinreichend; aber zur Sicherheit empfiehlt Payen 1 Th. kohlensaures Kali in 500 Th. Wasser aufzulösen, und in dieses die aufzubewahrenden Stahl- oder Eisen-Arbeiten zu legen. Wird das Alkali zu Bicarbonat gesättigt, so verliert es diese Eigenschaft groſsentheils. Auch Boraxlösung kann angewandt werden.

Krystalle von Eisenoxyd u. dessen Hydrat auf metall. Eisen.

Becquerel **) hat Krystalle von Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat beschrieben, die er auf Eisenstücken aus einem alten Gebäude fand, worin sie sich wahrscheinlich seit 7- bis 800 Jahren befanden. Dieselben waren fast ganz in Rost verwandelt, wovon ein Theil eine schiefrige Textur hatte. Als diese Scheiben mit einem scharfen Instrumente abgelöst wurden, fanden sich zweierlei Arten von Krystallen

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 305.
**) A. a. O. XLIX. 140.

darauf. Die einen waren rothgelb, von 1 bis 2 Millimeter Länge, und ihre Form gehörte dem regulären Octaëder an; diese waren Eisenoxydhydrat. Die anderen waren Eisenoxyd, dem Aussehen und der Form nach ganz ähnlich dem von Elba.

Schwefelkies, künstlich gebildet.

Bischof *) hat gezeigt, dafs Schwefelkies gebildet werden kann durch den Einflufs organischer Materien auf Lösungen, welche Eisen- und schwefelsaure Salze enthalten. Zwar hatte man diese Bildungsweise schon längst vermuthet, da man nicht selten krystallisirten Schwefelkies findet, in welchem ein Halm, ein Zweig, oder ein ähnlicher Körper als Krystallkern gedient hat, und da aufserdem Schwefelkies so häufig in Braunkohlen- und Thon-Lagern, so wie zuweilen auch in Torfmooren vorkommt; da aber das schwefelsaure Eisenoxydul, relativ zum Eisen darin, nur halb so viel Schwefel enthält, als zur Bildung des Schwefelkieses erforderlich ist, so war nicht recht zu verstehen, wie sich eine solche Verbindung mit der doppelten Schwefelmenge bilden könnte. Bischof hat nun gezeigt, dafs in Wasser, welches schwefelsaures Natron und kohlensaures Eisenoxydul enthält, und worin man Zucker aufgelöst hat, in verkorkten Krügen nach einigen Monaten kohlensaures Natron und Schwefelkies entsteht, indem von den Bestandtheilen des organischen Körpers Schwefelsäure und Eisenoxydul reducirt, und Wasser und Kohlensäure gebildet werden. Ueberall, wo kohlensaures oder schwefelsaures Eisen und schwefelsaures Alkali oder Gyps in aufgelöstem Zustand mit organischen Körpern hinreichend lange in Berührung kommen, bildet sich Schwefelkies, und hierdurch erklärt sich das oben erwähnte Vorkommen

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 379.

des Schwefelkieses in der Natur. Braconnot *) hat durch eine Analyse gezeigt, dafs die schwarze Farbe der Schlammmasse aus einem Abzugskanal zu Nancy von Schwefeleisen herrührt, und zwar von dem niedrigsten Schwefeleisen, FeS, weil sie bei Behandlung der Masse mit Salzsäure unter Entwikkelung von Schwefelwassertoffgas verschwand.

Nickel, krystallisirte Verbindung dess. mit Arsenik.

Wöhler **) hat das krystallisirte Arsenikniсkel analysirt, welches nicht selten auf den Blaufarbewerken in der sogenannten Kobaltspeise (derbem Arseniknickel) angetroffen wird. Die Krystalle sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starken Abstumpfungen der Endspitzen, dafs sie quadratische Tafeln bilden. Ihre Farbe ist viel heller als die des Kupfernickels, fast hell tombackgelb. Sie bestehen aus 54,13 Nickel und 45,87 Nickel, $=Ni^3 As^2$, in der Zusammensetzung analog dem oben angeführten Phosphornickel.

Kobalt, dessen Superoxyd.

Wir haben allgemein angenommen, dafs das Kobaltsuperoxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff enthalte, als das Oxyd, dafs es also $=\dddot{C}o$ sei. Hefs ***) hat diese Annahme einer ausführlichen Untersuchung unterworfen, und hat gezeigt, dafs dieses Superoxyd, wenn es auf trocknem Wege bereitet wird, nicht so viel Sauerstoff enthält, als jener Annahme entspricht, selbst dann nicht, wenn man es nach gelindem Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas erkalten läfst. Indem er es mit Wasserstoffgas reducirte, fand er darin, als Mittelzahl von 10 Versuchen, 26,43, und als Mittelzahl von 3 anderen, 26,56 Proc. Sauerstoff. Diefs stimmt mit einer Ver-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 213.
**) Poggend. Annalen, XXV. 302.
***) A. a. O. XXVI. 542.

bindung von 1 At. Kobaltoxyd mit 1 At. Superoxyd, $= \dot{\text{Co}} + \dddot{\overline{\text{Co}}}$, überein. — Dagegen erhielt er, durch Fällung von Kobaltchlorür mit einer Lösung von chlorigsaurem Kalk, ein wasserhaltiges Oxyd, welches, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum, beim Destilliren viel Wasser gab und 79,061 Proc. der Verbindung von $\dot{\text{Co}}\dddot{\overline{\text{Co}}}$ hinterliefs. Hiernach berechnet Hefs seine Zusammensetzung zu 2 At. Wasser und 1 At. Superoxyd, $\dot{\overline{\text{H}}}^2\dddot{\overline{\text{Co}}}$. Hierbei wäre es wichtig, aus der Beschreibung des Versuchs schliefsen zu können, ob dieses Oxyd zugleich auch Sauerstoffgas gegeben hatte; denn wenn das, was weggegangen ist, nur Wasser war, so ist noch kein $\dddot{\overline{\text{Co}}}$ bekannt.

Uran, Reinigung seines Oxyds.

Herschel *) gibt folgende Bereitungsmethode von reinem Uranoxyd an: Die mit anderen Metallen verunreinigte Auflösung des Oxyds wird mit Cyaneisenkalium gefällt, die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mit einer kalten und nicht concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, wodurch er sehr bald aufgelöst wird, indem Eisenoxyd und andere fremde Oxyde zurückbleiben. Die Auflösung ist gelb und wird abfiltrirt. Kaustisches Kali schlägt daraus Uranoxyd mit schön citrongelber Farbe nieder. Herschel hält es für reines Uranoxydhydrat; in der That ist es aber uransaures Kali. — Herschel bemerkt bei dieser Gelegenheit, dafs er schon 1821 in dem Phil. Trans. T. III., p. 296, kohlensauren Kalk und andere kohlensaure Salze zur Scheidung des Eisenoxyds von den Oxyden des Kobalts, Mangans, Zinks und Nickels vorgeschlagen habe.

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 310.

Mangan, dessen Säuren.

Mitscherlich *) hat endlich seine Untersuchung über die Mangansäure mitgetheilt **), und hat angegeben, wie er zu dem unerwarteten Resultat gelangt ist, daſs dieses Metall 2 Säuren hat, von denen die eine die *Mangansäure*, aus 1 Atom Mangan und 3 At. Sauerstoff, und die andere, die **Mitscherlich** *Uebermangansäure* nennt, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Sauerstoff besteht. Die Sättigungscapacität der ersteren ist $\frac{1}{3}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; ihre Salze sind grün und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Die Sättigungscapacität der letzteren ist $\frac{1}{7}$ von ihrem Sauerstoffgehalt; ihre Salze sind in Auflösung purpurroth, in fester Form schwarz, und isomorph mit den oxychlorsauren, die wir mit **Mitscherlich** überchlorsaure Salze nennen werden.

Die Mangansäure erhielt er nur in Verbindung mit Basen; so oft man versucht, sie abzuscheiden, zerfällt sie in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat. Sie bildet sich, wenn Mangansuperoxyd ohne Zutritt der Luft mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, wobei sich kein Sauerstoffgas entwickelt, sondern das Superoxyd sich in Manganoxyd und Mangansäure verwandelt, ein Theil davon auch ganz unzersetzt bleibt. Beim Uebergieſsen der Masse mit Wasser entsteht eine intensiv grüne Auflösung, welche vom ungelösten Oxydhydrat und Superoxydhydrat abgegossen wird, von welchen letzteren **Mitscherlich** es unentschieden läſst, ob dieselben nicht bestimmt proportionirt mit einander verbunden sind. Wird die grüne Lösung über Schwefelsäure im luftleeren Raum abgedampft, so

---

*) Poggend. Annalen, XXV. 287.

**) Jahresb. 1832, p. 124.

erhält man, in einer Mutterlauge von Kalihydrat, aufser Krystallen von diesem und von kohlensaurem Kali, schöne grüne Krystalle von mangansaurem Kali. Man trennt sie von den anderen, indem man die Masse auf reine Ziegelsteinstücke legt, welche die zerfliefslichen Salze allmälig einsaugen und das grüne zurücklassen.

Die Zusammensetzung des grünen Salzes wurde dadurch bestimmt, dafs eine abgewogene Menge mit Salpetersäure zersetzt wurde. Diese bemächtigt sich der Basis und zersetzt die Säure in Uebermangansäure und Superoxydhydrat. Wird diese Lösung gekocht, so wird auch die Uebermangansäure, unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Fällung von Superoxydhydrat, zersetzt. 100 Th. mangansaures Kali gaben auf diese Art 8,7 Th. gasförmig entwickelten Sauerstoff, und 44,3 Superoxyd, im wasserfreiem Zustand berechnet. Mit Salzsäure behandelt und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, wurde eine Quantität Chlorkalium, die 46,34 p. c. Kali entsprach, und 38,12 Manganoxyd-Oxydul erhalten. Diese Zahlen entsprechen mit einer geringen Abweichung, die von der Schwierigkeit herrührt, das Salz absolut frei von übermangansaurem zu erhalten, der Formel $\dot{K}\dddot{Mn}$, die nach der Rechnung 47,37 Kali und 52,63 Mangansäure gibt. — Das Mangansuperoxyd-Hydrat bestand aus $\ddot{Mn}\dot{H}$. Mit schwefliger Säure wurde untersucht, dafs dieses Hydrat kein Oxydhydrat eingemischt enthielt. Das mangansaure Natron ist so leicht löslich, dafs es sich nicht durch Krystallisation vom Natronhydrat trennen läfst. Mangansaure Baryterde erhält man durch Schmelzen des Superoxyds mit salpetersaurer Baryterde. Es ist ein unlösliches grünes Pulver. Man kann sie krystallisirt erhalten, wenn eine Auflösung von über-

mangansaurer Baryterde mit Barytwasser vermischt, und eine Zeit lang in einem bedeckten, halb vollen Glase stehen gelassen wird. Es bilden sich dann an der Oberfläche kleine grüne Krystalle von mangansaurer Baryterde.

Mangansaures Kali kann wohl in Kalihydrat, ohne Zersetzung der Mangansäure, aufgelöst werden; löst man es aber in reinem Wasser, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, indem sich zugleich ein schwarzer krystallinischer Niederschlag bildet. Dieser letztere ist eine chemische Verbindung von Superoxyd mit Kali, welche von mehr Wasser allmälig zersetzt wird und kalifreies Superoxydhydrat zurückläfst. Die rothe Lösung enthält übermangansaures Kali mit überschüssigem Kali. Sie kann durch Wärme in offner Luft abgedampft werden, bis sie an der Oberfläche Krystalle zeigt, worauf sie vom Niederschlag behutsam in ein erwärmtes Gefäfs abgegossen (nicht filtrirt) und langsam erkalten gelassen wird; auf diese Art erhält man schöne und intensiv rothe (schwarzbraune) Krystalle. Will man sie umkrystallisiren, so löst man sie in einer Auflösung von Kalihydrat auf und verdunstet im luftleeren Raum. Sie können auch im Wasser gelöst werden, allein dabei zersetzen sie sich mehr als in der Kalihydratlösung. Ist die Auflösung in Wasser sehr verdünnt, so wird sie allmälig vollständig in mangansaures Kali zersetzt und wird grün. In der Wärme geschieht diefs rasch. Es geht dabei kein Sauerstoffgas weg, sondern es scheint in der Flüssigkeit aufgelöst zu bleiben. Dieser Uebergang von Roth in Grün, mit allen seinen Zwischenstufen, war gerade Veranlassung zu dem älteren Namen Chamäleon minerale. Durch Zusatz von Säure geht er von Grün in Roth zurück; allein hierbei trübt sich

die Flüssigkeit immer durch Absetzung eines braunen Pulvers. Die Analyse des übermangansauren Kali's geschah auf dieselbe Art, wie die des mangansauren; es ergab sich daraus, dafs die Säure aus 2 At. Radical und 7 At. Sauerstoff, $=\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Mn}}$, und das Salz aus 28,47 p. c. Kali und 70,53 p. c. Uebermangansäure besteht $=\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Mn}}$.

Die Uebermangansäure kann isolirt werden, wenn man ihr Barytsalz mit einer abgepafsten Menge Schwefelsäure zersetzt. Ihre Lösung in Wasser ist intensiv roth, und wird noch leichter als das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; organische Farbstoffe werden davon augenblicklich gebleicht. Mitscherlich gelang es nicht, ihre Lösung zu concentriren, denn schon bei +30° bis 40° wird sie in Sauerstoffgas und Superoxydhydrat zersetzt. Er schliefst hieraus, dafs sie nicht flüchtig sei. Wiewohl sie mit Ammoniak ein Salz gibt, was sich ganz gut erhält, so verträgt sie doch keine Uebersättigung mit Ammoniak, und die geringste Menge davon, die zu einem neutralen übermangansauren Salz gemischt wird, entwickelt Stickgas und zersetzt die Säure. Mitscherlich erklärt, dafs, was man bisher für Mangansäure gehalten habe, entweder übermangansaure Baryterde oder übermangansaures Kali gewesen sei. Ueber die von Hünefeld beschriebene (Jahresb. 1832, p. 123.) mit Phosphorsäure und mangansaurer Baryterde erhaltene rothe Verbindung, so wie über die flüchtige Verbindung von Mangansäure und Schwefelsäure, und die nicht flüchtige grüne, die von demselben Chemiker erwähnt werden, sagt Mitscherlich nichts, ungeachtet seine Resultate mit den Angaben des ersteren streitig zu sein scheinen.

Das übermangansaure Kali ist bei +15° in 16 Th. Wassers löslich. Es läfst sich vermittelst

doppelter Zersetzung nicht durch Chlorbarium und kein anderes Salz als salpetersaures Silberoxyd zersetzen. Wenn man die beiden Lösungen warm mit einander vermischt und langsam erkalten läfst, schiefst das Silbersalz in grofsen und regelmäfsigen Krystallen an. Es kann ohne Zersetzung aufgelöst und umkrystallisirt werden, nur darf man es nicht kochen; allein es braucht bei +15° zu seiner völligen Auflösung 109 Th. Wasser. Mit diesem Salz bereitet man alsdann andere auf die Weise, dafs man nach genauen Aequivalenten abgewogene Chlorverbindungen genau mit einer eben so abgewogenen Menge des fein geriebenen Silbersalzes vermischt, sie dann sehr lange mit Wasser zusammenreibt, das Chlorsilber sich absetzen läfst und das Klare abgiefst. Die Salze von Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul zersetzen jedoch die Uebermangansäure. Mitscherlich erhielt die übermangansauren Salze von Kali, Ammoniak, Lithion, Baryterde und Silberoxyd krystallisirt. Mit Natron, Kalk-, Strontian- und Talkerde, mit Zinkoxyd und Kupferoxyd wurden sehr leicht lösliche und zerfliefsliche Salze erhalten. Unter den überchlorsauren Salzen konnte Mitscherlich nur das Kali- und das Ammoniak-Salz so regelmäfsig krystallisirt erhalten, dafs sie mefsbar waren; bei Vergleichung der Krystallform dieser Salze von beiden Säuren ergab es sich, dafs sie vollkommen übereinstimmend waren. Die Grundform ist ein rhombisches Prisma. Er bestimmte ferner die Form von übermangansaurem Baryt und von übermangansaurem Silberoxyd. Beide enthalten, eben so wie das Kochsalz, kein Wasser. Ich will hier den Schlufs von Mitscherlich's Abhandlung mit seinen eignen Worten anführen:

„Dieselbe Uebereinstimmung, welche die Kry-

stallformen des überchlorsauren und übermangansauren Kali's und Ammoniaks mit denen der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde und des schwefelsauren Bleioxyds zeigen, findet gleichfalls zwischen denen der übermangansauren Baryterde, des wasserfreien schwefelsauren Natrons oder des schwefelsauren Silberoxyds statt. Es scheint, als wenn das Gesetz dieser Erscheinung, wovon ich schon mehrere Beispiele bei verschiedenen Gelegenheiten angeführt habe, sehr versteckt liege, und dafs die Entdeckung desselben vielleicht zugleich das Gesetz für die Berechnung der Krystallformen der zusammengesetzten Substanzen, aus denen ihrer elementaren Bestandtheile, geben werde. — Für den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung ist die gleiche Zusammensetzung der übermangansauren und der überchlorsauren Verbindungen deswegen von Wichtigkeit, weil dadurch der gröfste Theil der Metalle mit mehreren einfachen gasförmigen Substanzen verglichen werden kann. Dadurch, dafs das Mangan in der niedrigsten Oxydationsstufe mit der Kalkerde, dem Kupferoxyd, Eisenoxydul etc. isomorph ist, als Manganoxyd mit Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde, als Mangansäure mit Chromsäure, Schwefelsäure und Selensäure, und als Uebermangansäure mit Ueberchlorsäure isomorph ist, kann man die angeführten Metalle, den Schwefel und das Selen, mit dem Sauerstoff, dem Jod, dem Brom und dem Chlor vergleichen."

Salze. Jodkalium.

Das Jodkalium ist ein Arzneimittel, welches nicht selten durch Beimischung eines anderen Salzes, gewöhnlich Kochsalz, verfälscht wird. Eine Art, diefs zu entdecken, ist von Maroscau *) angegeben wor-

*) Journal de Pharm. XVIII. 302.

den, und scheint alle Aufmerksamkeit zu verdienen. Sie gründet sich auf den Umstand, daſs wenn die Auflösung von 4 Atomgewichten Jodkalium mit der Auflösung von 1 Atomgewicht Quecksilberchlorid vermischt wird, kein Niederschlag entsteht, weil sich in der Auflösung 2 Atome Chlorkalium und 1 Atom eines Doppelsalzes, welches aus 2 At. Jodkalium und 1 At. Quecksilberjodid besteht, gebildet haben. Setzt man mehr Quecksilberchlorid hinzu, so fällt Quecksilberjodid mit rother Farbe nieder, und ein neues Atomgewicht Quecksilberchlorid fällt das Jod vollständig aus. Löst man daher 0,421 Grammen Quecksilberchlorid in einem bestimmten Volumen Wasser, z. B. 1 Litre, und 1 Gramm des zu prüfenden Salzes ebenfalls in 1 Litre Wasser auf, so ist das Verhältniſs so gewählt, daſs beide Volumina von beiden einander ohne Fällung zersetzen; enthielt aber das Jodkalium ein anderes Salz, so wird in demselben Verhältniſs weniger von der Quecksilber-Lösung gebraucht. Man nimmt z. B. mit einer graduirten Pipette 50 C. Centimeter vom Jodsalz und ebenfalls 50 C. C. von der Quecksilberlösung, und läſst letztere tropfenweise in erstere fallen, so lange als sich der anfänglich gebildete Niederschlag wieder auflöst, und hört auf, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln röthlich unklar ist. War das Salz rein, so ist die ganze Menge verbraucht, war es unrein, so bleibt ein so groſser Theil vom Volumen der Flüssigkeit übrig, als die Menge der fremden Einmengung vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Henry d. j. *) hat gezeigt, daſs durch Zusammenschmelzen von Jodkalium und chlorsaurem Kali, bei sehr gelinder Hitze, jodsaures Kali entsteht.

*) Journ. de Pharm. XVIII. 345.

Diese Bildungsweise ist schon längst bekannt gewesen (vergl. Jahresb. 1828, p. 119.).

Cyankalium. Ueber das Cyankalium sind von Geiger folgende sehr interessante Beobachtungen gemacht worden *). Schmilzt man wasserfreies Cyaneisenkalium bei Rothglühhitze in einer Retorte, so lange sich noch Stickgas entwickelt, und läfst dann langsam erkalten, so besteht die zurückbleibende Masse aus Kohleneisen, aufsitzend an den Seiten und dem Boden des Gefäfses, und Cyankalium, wovon der unter dem Schmelzen klar gewordene Theil eine Masse von kubischen Krystallen ausmacht, wovon bis zu $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten Salzes rein und frei von Kohleneisen abgeschieden werden können. In Glas kann der Versuch nicht gemacht werden, weil es die Hitze nicht aushält. Geiger wandte eiserne Gefäfse an. Durch eine viel höhere Temperatur fängt auch das Cyankalium an unter Stickgas-Entwickelung zersetzt zu werden. Die Masse enthält alsdann freies oder mit Kohle verbundenes Kalium, und entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser Stickgas. Aus dem zusammengeschmolzenen Gemenge von Cyankalium und Kohleneisen löst man ersteres mit kaltem Wasser auf, filtrirt sogleich und dampft in einer Retorte oder am besten unter der Luftpumpe ab, worauf zuletzt Cyankalium in octaëdrischen Krystallen, die kein Wasser enthalten, anschiefst. Wird die Auflösung durch Kochen in einer Retorte abgedampft, so entwickelt sich Ammoniak, und die Mutterlauge enthält freies und ameisensaures Kali, dessen Bildung in diesem Falle Geiger gleichzeitig mit Pelouze entdeckte. In offner Luft bildet sich kohlensaures Kali und es entwikkelt

*) Annalen der Pharm. I. 44.

kelt sich Blausäure. Ohne Wärme entsteht in der Auflösung kein ameisensaures, sondern nur kohlensaures Kali. Das krystallisirte reine Cyankalium schmilzt leicht in der Glühhitze zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt. Es ist zerfliefslich und mufs vor dem Luftzutritt wohl verwahrt werden, weil es, sobald es feucht wird, unaufhörlich unter Abdunstung von Blausäure zersetzt zu werden anfängt. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, Alkohol von 94 Proc. löst im Kochen kaum $\frac{1}{100}$ auf. 78 p. c. nimmt etwas mehr auf, und dann vermehrt sich das Lösungsvermögen mit dem Wassergehalt. Bleibt die Auflösung des Cyankaliums lange mit dem Kohleneisen stehen, oder wird sie damit gekocht, so bildet sich Kali und Cyaneisen, welches vom Cyankalium zu Cyaneisenkalium aufgelöst wird.

Schwefelcyankalium.

Duflos *) hat eine Bereitungsart des Schwefelcyankaliums angegeben, die, wenn gerade nicht in practischer, doch in theoretischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient. Sie besteht darin, dafs man eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Kalium-Trisulfuret, $\overset{'''}{K}$, gerade auf fällt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Gewöhnliche Schwefelleber, in Auflösung mit Berlinerblau digerirt, gibt Cyaneisenkalium. Auf trocknem Wege hat es Duflos nicht versucht. Wahrscheinlich erhält man dann Schwefelcyankalium, Schwefeleisen und Schwefelkohlenstoff.

Chlorsaures Kali.

Nach Döbereiner **) geht die Zersetzung des chlorsauren Kali's im Schmelzen so lange leicht vor sich, bis es 5 Atome Sauerstoff von den 6 Atomen,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 238.

**) Annalen der Pharmacie, I. 236.

die es geben kann, entwickelt hat. Alsdann
dickt es sich, und braucht nun zur vollständigen
setzung eine höhere, bis zur Glühhitze gehende
peratur. Die Masse besteht alsdann aus 1 At.
lium, 1 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor,
aus 1 At. überchlorsaurem Kali und 7 At. C
kalium. Wird sie nun mit ungefähr dem g
Volumen reinem Mangansuperoxyd vermischt,
wird sie bei gelinder Hitze und unter Entwick
von Licht und Wärme zersetzt, so dafs sie in s
menden Flufs geräth. Das Superoxyd wird
nicht verändert. Sand thut nicht dieselbe Wirk

Saures weinsaures Kali.

Brandes *) und Wardenburg haben
Löslichkeit des sauren weinsauren Kali's bei ver
denen Temperaturen untersucht. Nach ihnen
bei +100° 100 Theile Wasser 6,68 Th. Salz
bei +75° = 4,55 Th., bei +50° = 2,64 Th.,
+25° = 1,12 und bei +19° = 0,49 Th. D
Sprung zwischen 25° und 19° ist bemerkens
Die Bestimmung geschah auf die Weise, dafs
die bei einer höheren Temperatur gesättigte A
sung bis zu der gesuchten Temperatur abkühlen
Allein diefs kann Fehler mit sich führen, deren
meidung nicht in der Willkühr des Beobachters
denn in den meisten Fällen braucht eine Fl
keit längere Zeit, um das Aufgelöste abzusetzen,
um sich durch Umschütteln mit einem fein ge
nen Körper zu sättigen. Wir sehen ja Krysta
tionen bisweilen erst nach mehreren Tagen b
digt. Hierdurch ist es nicht möglich, dafs zwei
obachter gleiche Resultate bekommen. Ein and
Umstand, auf den B. und W. selbst aufmerk
machen, ist, dafs eine Flüssigkeit, die man hi

---

*) Annalen der Pharm. I. 7.

stellt hat, bis die Krystallisation beendigt ist, bisweilen weniger aufgelöst behält, als sie bei dieser Temperatur von demselben Körper in Pulverform auflösen kann. So fanden sie, daſs Wasser von +19° Temperatur 0,54 eines Procents seines Gewichts Salz, womit es in Pulverform geschüttelt wird, auflöst.

Borax-Weinstein u. Cremor tartari solubilis.

Duflos *) hat die Zusammensetzung der Verbindungen untersucht, die von saurem weinsauren Kali mit Borsäure und mit Borax erhalten werden, und durch eine sehr einfache und, wie es scheint, zuverlässige Methode ihre Zusammensetzung bestimmt. Diese Methode besteht darin, daſs er ein gewisses Gewicht Borsäure oder borsaures Natron und saures weinsaures Kali im Ueberschuſs anwandte und beobachtete, wie viel von letzterem ungelöst blieb, wenn beide mit 7 Mal so viel Wasser, als das weinsaure Kali wog, digerirt wurden, worauf die erhaltene Verbindung geglüht und der Borsäure- und Alkali-Gehalt darin bestimmt wurde. — Die Resultate dieser Untersuchung sind: 1) Daſs sich saures weinsaures Kali und saures weinsaures Natron in einem solchen Verhältniſs mit Borsäure vereinigen, daſs sich 2 Atome vom weinsauren Salz mit 1 Atom Borsäure verbinden, indem sie dabei ihr chemisch gebundenes Wasser verlieren, und eine Verbindung bilden, die man aus 2 At. neutralem weinsauren Kali und 1 At. einer Verbindung von 1 At. Borsäure mit 2 At. Weinsäure zusammengesetzt betrachten kann, oder in 100 Th. aus:

	$\dddot{B}o\bar{T}^2+2K\bar{T}$	$\dddot{B}o\bar{T}^2+2Na\bar{T}$
Weinsäure	61,824	66,590
Borsäure	16,223	17,703
Alkali	21,953	15,707.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 191. 388.

Wird dieses Salz mit saurem weinsauren Kali gekocht, so löst es noch einmal so viel davon auf, als es bereits enthält, und ohne dafs sich nachher beim Erkalten etwas absetzt; wird aber der gröfste Theil des Volumens der Flüssigkeit eingedampft, so krystallisirt die neu hinzugekommene Menge wieder gänzlich heraus.

2) Dafs ein Aequivalent oder Atomgewicht Borax 3 Aequivalente saures weinsaures Kali in Wasser löslich macht, und dafs in dieser Verbindung das saure Salz seinen Wassergehalt behält. Duflos gibt dafür die Zusammensetzungsformel $\overset{\vdots\vdots}{Bo}\bar{T}^2 + \dot{Na}\bar{T} + 3\dot{K}\bar{T} + 3\dot{H}$, was 21,184 Kali, 4,679 Natron, 10,437 Borsäure, 59,661 Weinsäure und 4,039 Wasser ausmacht. Diese Zusammensetzungsformel, die im Ganzen nur die der weinsauren Borsäure-Verbindung mit einer doppelten Atomenanzahl des neutralen weinsauren Alkali's ist, hätte hier controlirt zu werden verdient durch Hervorbringung eines entsprechenden Salzes, durch Zusatz von 2 Atomgewichten des weinsauren Alkali's zu jedem der beiden ersten Salze. Es ist zu bemerken, dafs die Analyse des letzteren Salzes gänzlich, und unter den ersteren Salzen die des Kalisalzes sehr nahe mit den Analysen von Dulk übereinstimmt (Jahresb. 1833, p. 129.). Dieser Punkt scheint also nun als abgemacht betrachtet werden zu können.

Ammoniak mit Chlorschwefel.

H. Rose *) hat die Verbindung untersucht, die durch Sättigung von Chlorschwefel (SCl) mit Ammoniakgas entsteht. Der Chlorschwefel wird zuerst roth und zerfällt dann zu einem dunkelrothen Pulver, welches in der Luft feucht und weifs wird, und sich mit Hinterlassung von Schwefel in Wasser löst.

*) Poggend. Annal. XXIV. 396.

Es besteht aus 79,76 Chlorschwefel und 20,24 Ammoniak, $= ClS + NH^3$.

Ammoniak mit Chlorphosphor.

Derselbe *) hat ferner die Verbindung untersucht, die entsteht, wenn Phosphor-Superchlorür und Superchlorid mit Ammoniakgas gesättigt werden. Schon H. Davy hatte auf das sonderbare Verhalten dieses Körpers aufmerksam gemacht, und einen Theil dieser Angaben hat Rose bestätigt, in anderen Abweichungen gefunden. Ich werde jedoch jetzt hier diesen Gegenstand übergehen, da nach einer Mittheilung von Hrn. Rose diese Verbindungen ihn noch gegenwärtig beschäftigen, um erst später das Endresultat dieser Arbeit mittheilen zu können.

Zusammensetzung der mit den Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze.

Bekanntlich glaubte Mitscherlich bei seinen ersten Versuchen über isomorphe Salze gefunden zu haben, dafs Kalisalze ohne Wasser isomorph wären mit dem Ammoniaksalz derselben Säure, wenn es 2 Atome Wasser enthielte. Da wasserfreie Haloïdsalze von Kalium und Ammonium isomorph sind, so machte dieses Verhalten bei den Sauerstoffsalzen eine Ausnahme. Nach einer Mittheilung von Mitscherlich haben ihm erneuerte Versuche mit Sicherheit gezeigt, dafs die mit wasserfreien Kalisalzen isomorphen Ammoniaksalze derselben Säuren nur 1 Atom Wasser auf 1 Doppelatom Ammoniak enthalten. Sie können demnach als wasserfreie Salze mit Ammoniumoxyd $= \dot{N}H^4$ als Basis betrachtet werden. Mitscherlich hat diefs sowohl in neutralen als sauren, in einfachen und in Doppelsalzen, worin diese Alkalien isomorphe Verbindungen bilden, bestätigt gefunden.

Bereitung

Bucholz schlug bekanntlich eine neue Berei-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 308.

von Chlorbarium.

tungsweise des Chlorbariums vor, nämlich durch Zusammenschmelzen von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Baryt. Duflos *) hat dieselbe in der Art abgeändert, das 15 Th. Schwerspathpulver, 9 Th. Chlorcalcium und $3\frac{1}{2}$ Th. Kohlenpulver so lange zusammen geglüht werden, als man noch aus der dickflüssigen Masse Kohlenoxydgas entweichen sieht. Sie wird alsdann mit einem eisernen Spatel herausgenommen und nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt. Hierbei erhält man eine Auflösung von Chlorbarium und einen unlöslichen Rückstand von Schwefelcalcium und Kohlenpulver. Das Chlorbarium muſs zur Reinigung nochmals umkrystallisirt werden.

Ueber die Krystallform dieses Salzes sind von v. Kobell **) einige Beobachtungen mitgetheilt worden.

Chlorigsaure Kalkerde.

Zur Prüfung der chlorigsauren Kalkerde, wozu man sich gewöhnlich einer Auflösung von Indigblau in Schwefelsäure bedient, die aber mit der Zeit ihren Farbestoffgehalt verändert, hat Zenneck ***) eine Auflösung von sublimirtem Alizarin in Spiritus, als weniger der Veränderung unterworfen, vorgeschlagen. Man extrahirt nicht den Chlorkalk mit Wasser, sondern wendet ihn mit Wasser vermengt an. Die Ausführung dieser Prüfungsmethode, so wie sie von Zenneck angegeben ist, läſst viel zu wünschen übrig.

Verbind. von kohlens. Kalk mit kohlens. Natron und Wasser.

Zu dem, was im vorigen Jahresbericht, p. 137, über eine wasserhaltige kohlensaure Kalkerde angeführt wurde, kann noch folgende Beobachtung von

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 236.
**) A. a. O. IV. 208.
***) Pharm. Centralblatt, III. 193.

Bauer *) hinzugefügt werden. Derselbe fand, dafs eine Lösung von kohlensaurem Natron, welches auf pyrochemischem Wege bereitet, aber mehrere Male umkrystallisirt worden war, die $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Salz enthielt, eine kleine Menge eines blendend weifsen, krystallinischen Pulvers absetzte, während sie einer Temperatur von ungefähr $+3^{0}$ ausgesetzt war. Diese Substanz bestand aus 34,10 kohlensaurem Kalk, 36,2 kohlensaurem Natron und 29,8 Wasser, $= \dot{N}a\ddot{C} + \dot{C}a\ddot{C} + 5\dot{H}$. Dieselbe Verbindung ist als Mineral gefunden worden (Jahresb. 1828, p. 178.). Eine kleine Abweichung im Wassergehalt ist wohl eine Folge eines Fehlers im Versuche auf der einen oder der anderen Seite. Die fossile Verbindung enthielt 6 Atome Wasser.

Phosphors. Ammoniak-Talk u. phosphorsaures Ammoniak-Mangan.

Otto **) hat die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde analysirt, und hat dafür dieselbe Zusammensetzung wie Wach ***) gefunden, nämlich $\dot{M}g^{2}\ddot{\ddot{P}} + NH^{3} + 7\dot{H}$. Derselbe fand, dafs das Manganoxydul ein ähnliches Salz bilde. Es wird auf dieselbe Art dargestellt, am besten in der Wärme. Wenn zu dem Gemische von Chlormangan und phosphorsaurem Natron Ammoniak gesetzt wird, so ist der sich bildende Niederschlag zuerst schleimig, wird aber bald blättrig krystallinisch, wie das Talkerdesalz. Bisweilen erhält man ihn roth. Er hat ganz dieselbe Zusammensetzungsformel.

Chloraluminium mit Krystallwasser.

v. Bonsdorff †) hat gefunden, dafs das Chloraluminium, erhalten durch Auflösung von Thonerdehydrat in Salzsäure, durch freiwillige Verdunstung

*) Poggend. Annalen, XXIV. 367.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 288.
***) Jahresb. 1832, p. 146.
†) Privatim mitgetheilt.

in trockner Luft, z. B. in einem geheitzten Zimmer bei —15° bis 20° kalter äufserer Luft, in regulären sechsseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen krystallisirt erhalten werden kann. Im Glühen wird es zersetzt und in Thonerde verwandelt, welche die Form der Krystalle ganz unverändert beibehält. Es besteht aus 11,33 Aluminium, 43,97 Chlor und 44,70 Wasser, $=Al\,Cl^3 + 12\dot{H}$.

Chloraluminium mit Ammoniak u. mit Phosphorwasserstoff.

H. Rose *) hat das Verhalten des wasserfreien Chloraluminiums zu Ammoniak und Phosphorwasserstoff untersucht. Beide daraus hervorgehende Verbindungen sind fest und sublimirbar. Es ist schwer, das Chloraluminium völlig mit den Gasen zu sättigen, weshalb bei der Analyse Resultate erhalten wurden, die nicht genau mit gewöhnlichen Verbindungs-Proportionen übereinstimmten.

Eisenchlorid mit Phosphorwasserstoff u. mit Ammoniak.

Derselbe **) fand ferner, dafs sich Eisenchlorid mit Ammoniakgas zu einer rothen, im Wasser löslichen Masse verbindet, die theilweise sublimirbar ist, indem sie sich in ein Doppelsalz verwandelt und Eisenchlorür zurückläfst. Sie ist im Wasser löslich und wird an der Luft feucht. Sie besteht aus 90,34 Chlorid und 9,66 Ammoniak, $=Fe\,Cl^3 + NH^3$, enthält also ein einfaches Ammoniak-Atom. Mit Phosphorwasserstoff ist das Eisenchlorid nicht verbindbar. Es entsteht damit Salzsäure und Phosphoreisen $=Fe\,P$.

Berlinerblau.

Liebig ***) gibt folgende Bereitungsart des Berlinerblaus als besonders vortheilhaft und als diejenige an, wodurch das sogenannte Pariserblau erhalten wird. Man löst 11 Theile Eisenvitriol in

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 295.
**) A. a. O. pag. 301.
***) A. a. O. pag. 364.

Wasser, theilt die Lösung in zwei Hälften, setzt zu der einen 2 Theile Salzsäure, und dann so viel von einer Chlorkalk-Lösung, daſs alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird; alsdann mischt man die andere Hälfte der Vitriollösung hinzu, und fällt das Gemisch mit einer Lösung von 10 Th: Cyaneisenkalium. — Auch kann man die Vitriollösung mit der vom Cyaneisenkalium vermischen, und dann erst die Chlorkalklösung zusetzen, bis das Gemisch tief dunkelblau geworden ist, worauf man so viel Salzsäure zusetzt, daſs das Gemische sauer wird; alsdann filtrirt man, wäscht aus und vermischt die Farbe vor dem Trocknen mit ein wenig Gummiwasser, wodurch sie sich nachher besser im Wasser vertheilt.

Cyaneisenbarium.

Duflos *) hat das im vorigen Jahresbericht, p. 147., erwähnte, von Mosander entdeckte Salz aus Cyaneisenbarium und Cyaneisenkalium auch von seiner Seite gefunden und beschrieben. Er fand darin 3 At. Wasser.

Zinnchlorid u. Schwefelwasserstoff.

Dumas **) hat gezeigt, daſs Zinnchlorid bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff absorbirt, ohne seine Flüssigkeit zu verlieren. Dumas untersuchte nicht, ob sich hierbei Salzsäure bildete, vermuthet es aber, weil die Verbindung keinen Wasserstoff enthielt. Versucht man, sie zu destilliren, so geht Zinnchlorid über und es bleibt Musivgold zurück. In Wasser getropft, zersetzt sie sich auf dieselbe Art. Nach Dumas besteht sie aus 2 At. Zinnchlorid und 1 At. Musivgold $= \overset{''}{Sn} + 2 Sn Cl^2$. Sie ist eine Art basischen Salzes, allein basisch durch eine Schwefelbasis. Das Quecksilber bildet mehrere solche.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 233.
**) Journ. de Ch. medic. VIII. 748.

Zinnchlorid u. Phosphorwasserstoff.

Nach H. Rose *) absorbirt das Zinnchlorid Phosphorwasserstoff, ohne davon zersetzt zu werden. Die Verbindung ist fest. Wasser entwickelt daraus, wie gewöhnlich, Phosphorwasserstoffgas, und versucht man sie zu sublimiren, so erhält man Salzsäure und Phosphor, und es bleibt Zinnchlorür zurück. Sie besteht aus 1 Doppelatom Phosphorwasserstoff und 3 At. Zinnchlorid $= PH^3 + 3 SnCl^2$.

Bei dieser Gelegenheit untersuchte Rose auch die Verbindung des Zinnchlorids mit Ammoniak; er fand seine früheren Versuche, die $SnCl + NH^3$ gaben (Jahresb. 1831, p. 155.), völlig richtig, dagegen die Angabe von Persoz (Jahresb. 1832, p. 151.), dafs sie 2 Doppelatome Ammoniak enthalte, unrichtig.

Zinnchlorür.

Vogel **) hat die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs auf verschiedene Metall-Oxyde und Salze untersucht. Er fand, dafs es die Verbindungen des Quecksilbers mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, besonders mit Hülfe der Wärme, zu metallischem Quecksilber reducirt. Wird dem Quecksilberoxyd nicht Salzsäure zugesetzt, so ist das reducirte mit vielem basischen Zinnsalz gemengt. Zinnober veranlafst die Entwickelung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff; die Producte dieser Zersetzung sind verwickelt. — Quecksilbercyanid gibt viel Blausäure und einen schwarzen Niederschlag, den Vogel für ein Gemenge von metallischem Quecksilber und Zinnoxyd hält, der aber gewifs etwas Anderes ist. Die Bleioxyde geben Zinnoxyd und Chlorblei. Quecksilberoxyd und seine Salze werden zu Oxy-

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 159.

**) Journ. de pharm. XVIII. 295.

dul und entsprechenden Verbindungen reducirt. Sein Verhalten zu Wismuthoxyd ist schon angegeben.

Chlorblei, dessen Löslichkeit in Wasser u. Alkohol.

Von Bischof *) ist die Löslichkeit des Chlorbleis in kaltem Wasser bestimmt worden. Nach ihm löst es sich nur sehr langsam bis zur völligen Sättigung auf, und zu 1 Th. Chlorblei sind 135 Th. Wasser erforderlich. Salzsäure oder Chlorcalcium im Wasser vermindern bedeutend die Löslichkeit des Salzes, besonders das Chlorcalcium, welches aus der gesättigten Lösung den gröfsten Theil des aufgelösten niederschlägt. Alkohol von 94 Proc. löst nichts auf; Alkohol von 76 Proc. etwas weniges, und noch schwächerer um so mehr, je wasserhaltiger er ist.

Doppelsalz von Essigsäure mit Kupferoxyd u. Kalk.

Ein Doppelsalz von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurer Kalkerde ist von Ettling **) beschrieben und analysirt worden. Dieses Salz bildet grofse, schöne, dunkelblaue Krystalle, und wird leicht erhalten, wenn die Auflösungen beider Salze in richtigem Verhältnifs mit einander vermischt werden. Es besteht aus $\dot{C}a\bar{A} + \dot{C}u\bar{A} + 8\dot{H}$.

Cyanquecksilber, Bereitungsart.

Die im Jahresbericht 1832, p. 187., angegebene Bereitungsweise des Cyanquecksilbers ist von Duflos ***) wesentlich verbessert worden durch Anwendung von Cyaneisenbarium oder Cyaneisenblei. Zu $37\frac{1}{2}$ Th. trocknem schwefelsauren Quecksilberoxyd mischt man entweder 34 Th. Cyaneisenbarium oder 43 Th. Cyaneisenblei und das 10fache Gewicht kochenden Wassers, und kocht die Masse $\frac{1}{2}$ Stunde lang. In der Auflösung erhält man reines Cyanquecksilber, welches man durch Abdampfen krystal-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 77.
**) Annalen der Pharm. I. 296.
***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 212 u. 286.

lisirt, und auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd mit Eisencyan, welches allmälig in basisches Berlinerblau übergeht.

Chromsaures Quecksilberoxydul.

Marx *) gibt an, dafs, wenn man eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt, die Flüssigkeit bald nachher veilchenblau werde und salpetersaures Chromoxyd enthalte, dadurch gebildet, dafs sich das Oxydul, auf Kosten einer Portion Chromsäure, zu Oxyd oxydirt hat.

Ameisensaures Quecksilberoxydul.

Göbel **) hat das Verhalten der Ameisensäure zu den Oxyden des Quecksilbers studirt. Ameisensäure löst Quecksilberoxyd auf, wenn sie wohl [mit] einander vermischt werden und man keinen Ox[yd-] Ueberschufs anwendet. Diese Auflösung enthält [ein] Oxydsalz, welches jedoch nicht in fester Form d[ar-] stellbar ist, und selbst in dieser Auflösung sich b[ald] zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas u[nd] Absetzung von Krystallschuppen von ameisensaure[m] Quecksilberoxydul, mit denen sich die ganze Flü[s-] sigkeit erfüllt; wird die saure Flüssigkeit von d[ie-] sen ausgeprefst, so kann sie zur Bereitung von no[ch] mehr Oxydulsalz angewendet werden. Wird d[ie] Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis sich Kohlensäure- gas zu entwickeln anfängt, so geht die Umwandl[ung] in Oxydulsalz um so rascher vor sich. Das am[ei-] sensaure Quecksilberoxydul bildet weifse, atlasgl[än-] zende Krystallschuppen, die reguläre sechsseitige T[a-] feln sind; es mufs im Dunkeln und sehr rasch g[e-] trocknet werden, weil es im feuchten Zustande [und] durch den Einflufs des Tageslichtes unter Absch[ei-] dung von metallischem Quecksilber zersetzt wi[rd.]

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 107.

**) A. a. O. V. 154.

in trocknem Zustande geschieht diefs nur sehr langsam. Bei +17° bedarf es 520 Th. Wassers zur Auflösung; in warmem Wasser ist es viel löslicher, fängt aber dabei an zersetzt zu werden, und in der Siedhitze ist diese Zersetzung so vollständig, dafs alles Quecksilber metallisch niedergeschlagen wird, und die Flüssigkeit dann nur Ameisensäure enthält. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich Kohlensäuregas, und es wird die Hälfte der Ameisensäure zerstört.

Ameisensaures Silberoxyd.

Göbel hat ferner gezeigt, dafs ameisensaures Silberoxyd erhalten wird, wenn man mit etwas überschüssiger Ameisensäure versetztes ameisensaures Kali mit einer etwas concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt; das ameisensaure Silberoxyd scheidet sich dabei in kleinen sechsseitigen und schiefen vierseitigen Tafeln ab. Waren die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so schlug sich nichts nieder; waren sie es zu wenig, so gestand das Ganze zu einem käseartigen Magma. Das Salz hat wenig Beständigkeit, am Licht färbt es sich und wird beim Trocknen bleigrau. Beim gelinden Erhitzen wird es wie das Quecksilbersalz zersetzt.

Platinchlorid mit Kalkwasser.

Nach Herschel's *) Beobachtung entsteht in einer Auflösung von Platin in Königswasser, welche man mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und mit Kalkwasser vermischt hat, im Dunkeln kein oder nur ein sehr geringer Niederschlag; wird das Gemisch aber in den Sonnenschein gestellt, so bildet sich in Menge ein blafsgelber, fast weifser Niederschlag. Auch durch das Tageslicht wird derselbe hervorgebracht, aber nur langsam. Er entsteht nur durch den Einflufs des violetten Lichtes; er bildet sich daher nicht,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 262.

wenn die Flüssigkeit von einem rothen oder gelben Medium umgeben ist. Herschel hält mit Unrecht diesen Niederschlag für eine Verbindung bloss von Platinoxyd mit Kalkerde. Er ist in Salpetersäure löslich und fällt mit salpetersaurem Silber die gewöhnliche Verbindung von Chlorsilber und Platinoxyd, die Herschel für eine Verbindung von Silberoxyd mit Platinoxyd hält. Döbereiner *) dagegen gibt an, sie sei eine Verbindung von $PtCl^2 + \dot{P}t + 2 Ca$, ohne jedoch zu sagen, wie er zu diesem Resultat gekommen ist.

Verbindungen des Platins mit Jod.

Lassaigne **) hat die Verbindungen des Platins mit Jod untersucht. Es ergab sich dabei, dass beide Körper nicht direct mit einander verbindbar sind. Wie lange man auch Platinschwamm mit Jod und Wasser kochen mag, so bildet sich keine Verbindung; auch dann nicht, wenn man das Platin mit einem verdünnten Gemische von Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure behandelt. Die einzige Art, die zum Ziel führt, ist die Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit Jodkalium.

Platinjodür.

Platinjodür, Pt J, wird erhalten durch Digeriren von Platinchlorür mit einer etwas concentrirten Auflösung von Jodkalium, oder durch $\frac{1}{4}$stündiges Kochen damit. Das Chlorür wird dabei in ein schwarzes schweres Pulver verwandelt, welches nach dem Auswaschen mit Wasser nichts Anderes als Platin und Jod enthält. Nach dem Trocknen bildet es ein kohlschwarzes Pulver, welches die Finger schwärzt, keinen Geruch und Geschmack hat, in der Luft unveränderlich und im Wasser und Alkohol unlöslich ist. Ungefähr bei dem Siedepunkt des Quecksilbers

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 293.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 113.

wird es in Jod und Platin zersetzt. In Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ist es unlöslich. Jodwasserstoffsäure färbt sich roth damit, was, nach Lassaigne's Ansicht, in Folge der Bildung von Jodid und Reduction von Platin geschieht, indem er hinzufügt, dafs es sich in diesem Falle wie Salzsäure zu Platinchlorür verhalte. Diefs ist unrichtig. Salzsäure löst das Chlorür mit rother Farbe; wahrscheinlich ist dasselbe mit dem Jodür und Jodwasserstoffsäure der Fall. Bestimmte Verbindungen mit anderen Jodüren konnten nicht hervorgebracht werden, wiewohl es schien, als habe Jodkalium die Eigenschaft, bei langem Kochen etwas Jodür aufzulösen; denn die Auflösung wurde gelbroth und das Jodkalium krystallisirte nachher blafsgelb.

Platinjodid u. dessen Doppelsalze.

Platinjodid, PtJ^2, wird erhalten, wenn ein bis zur völligen Neutralität abgedampftes Platinchlorid in Wasser gelöst und mit Jodkalium vermischt wird. Die Flüssigkeit wird ohne Niederschlag weinroth; erhitzt man sie aber, so trübt sie sich und setzt Platinjodid ab. Enthält sie überschüssige Säure, so entwickelt sich dabei viel Jod, sonst nicht. Das gefällte Jodid wird ausgewaschen und getrocknet. Es ist schwarz, schwärzt ab, ist etwas krystallinisch, und sieht dann wie gestofsener Braunstein aus. Es ist in Wasser unlöslich, und wird davon nicht zersetzt, wie lange man es kochen mag *). In Alkohol ist es ein wenig löslich; beim Verdunsten der

*) Ce fait, sagt Lassaigne, est contradictoire à celui qu'a annoncé M. Berzelius dans son Traité de Chimie IV. 443. Ich bin jedoch nur Lassaigne's Angabe gefolgt, welcher im Journ. de Ch. medic. V. 334. äufsert: Si l'on expose cette liqueur colorée à l'action de la chaleur, elle se trouble, laisse degager des vapeurs violettes et abandonne un jodure de platine à proportions définies. Erst in dieser letzteren Abhand-

Lösung bleibt nur Jodür zurück. Bis zu +121° erhitzt, fängt es schon an in Jodür verwandelt zu werden. Von Säuren wird es nicht zersetzt, von Chlor wird es langsam in Chlorid verwandelt.

Durch Digestion mit Jodkalium bildet es ein Doppelsalz, $KJ + PtJ^2$, dessen Lösung dunkelroth ist, und die kleine 4seitige, rechtwinklige Prismen mit 4flächiger Zuspitzung absetzt; in Alkohol ist es unlöslich. Das Natriumsalz ist zerfliefslich und in Alkohol löslich. Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen, dunkelbraunen, quadratischen Tafeln. Die Doppelsalze mit Barium und Zink sind zerfliefslich. In Jodwasserstoffsäure ist das Platinjodid löslich, und wird die Lösung im luftleeren Raum abgedampft, so krystallisirt saures Platinjodid, bestehend aus $PtJ^2 + HJ$. Dieses Salz bildet feine, schwarze Nadeln, ist geruchlos, schmeckt herbe und zusammenziehend, nicht sauer, und wird an der Luft etwas feucht. Bei der Destillation gibt es Jodwasserstoffsäure und Jod, und hinterläfst Platin von der Form der Krystalle. Mit einer Basis versetzt, gibt es ein nach der Formel des Kaliumsalzes zusammengesetztes Doppelsalz.

Titanchlorid mit Ammoniak u. mit Phosphorwasserstoff.

H. Rose *) hat das Verhalten des Titanchlorids zu Phosphorwasserstoff und Ammoniak untersucht. Das Phosphorwasserstoffgas wird ohne Zersetzung vom Chlorid absorbirt. Es wird anfänglich butterartig, gelb, und verwandelt sich alsdann in ein trocknes, braunes Pulver, welches an der Luft raucht. Es dauert lange, bis das Chlorid mit Gas gesättigt ist. Rose hat diese Verbindung nicht analysirt.

Ve-

---

lung erklärt Lassaigne, dafs die Entwickelung von Jod von einem Ueberschufs von Säure herrühre.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 14.

Von Wasser wird sie unter Entwickelung des Gases zersetzt. Beim Erhitzen sublimirt sich ein Theil mit Hinterlassung von reducirtem Titan und Entwickelung von etwas Salzsäure- und Phosphorwasserstoffgas. Das Sublimat ist citrongelb und hat eine andere Zusammensetzung; es besteht nämlich aus Titanchlorid und einer ganz neuen Verbindung aus 1 At. Chlorwasserstoffsäure und 1 At. Phosphorwasserstoff, $PH^3 + ClH$, entsprechend den krystallisirten Verbindungen, welche Brom- und Jod-Wasserstoffsäure mit Phosphorwasserstoff bilden. Das Sublimat bestand aus $PH^3 ClH + 3 Ti Cl^3$, und verhielt sich zu Reagentien wie das unsublimirte. Bei wiederholter Sublimation erlitt es eine neue Zersetzung, mit Hinterlassung von Titan. — Die Verbindung des Titanchlorids mit Ammoniak ist ebenfalls braun. Nach Rose's Analyse ist sie $Ti Cl + 2 NH^3$, entgegen der Angabe von Persoz (Jahresbericht 1832, p. 152., wo ich auch zeigte, daſs letzterer sein Resultat nach einem falschen Atomgewicht vom Titan eingerichtet hatte). Das Chlortitan-Ammoniak erleidet dieselbe Art von Zersetzung, wie das vorhergehende, es wird Titan reducirt, und das Sublimat ist ein Doppelsalz von Chlorammonium und Titanchlorid.

Antimonsuperchlorid mit Phosphorwasserstoff u. mit Ammoniak.

Rose *) hat ferner gezeigt, daſs das Antimonsuperchlorid Phosphorwasserstoff absorbirt und damit einen rothen festen Körper bildet, unter Entwickelung von ein wenig Salzsäure. Wasser entwickelt das Gas wieder daraus. Mit Ammoniak gibt das Superchlorid eine Verbindung, die bräunlich ist, aber bei der Sublimation weiſs wird, ohne sonst zersetzt zu werden. Sie ist ziemlich luftbeständig.

*) Poggend. Annal. XXIV. 165.

Doppelsalz von saurem weins. Kali u. arseniger Säure.

Durch Auflösung von arseniger Säure in saurem weinsauren Kali hat Mitscherlich *) ein dem Tartarus antimonialis ganz analog zusammengesetztes, aber anders krystallisirtes Doppelsalz erhalten.

Chemische Analyse. Silberprobirung auf nassem Wege.

Die im Jahresb. 1832, p. 191., erwähnte Anweisung über die Silber-Probirung auf nassem Wege ist nun herausgekommen unter dem Titel: Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide; par M. Gay-Lussac, membre de l'institut etc. Publiée par la commission des monnaies et médailles. Paris de l'imprimerie royale. 1832 **). Da ich bereits am angeführten Orte das Prinzip dieser Probir-Methode mitgetheilt habe, so brauche ich in Betreff der genauen Beschreibung des Einzelnen, hier nur auf diese Arbeit zu verweisen. Die Direktion der königl. Münze in Stockholm hat von Paris den vollständigen Apparat für diese Probirung kommen lassen, um sie wahrscheinlich ebenfalls einzuführen.

Fällung von Verbindungen aus einem Lösungsmittel, worin sie ungleich löslich sind.

Gay-Lussac ***) hat auf ein, wie er glaubt, früher nicht angewandtes Mittel, gewisse Körper von einander zu trennen, aufmerksam gemacht. Es gründet sich auf folgenden Umstand: wenn eine Verbindung in einer stärkeren Säure, zum Beispiel Salpetersäure oder Salzsäure, aber nicht in Essigsäure löslich ist, und aufser diesem noch ein anderer auch in Essigsäure löslicher Körper von der Salz-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 285.

**) Von Liebig im Deutschen herausgegeben unter dem Titel: Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, von Gay-Lussac. Mit 6 Kupfern. Braunschweig 1833.

***) A. a. O. XLIX. 323.

säure aufgenommen ist, so kann der erstere durch Zusatz von essigsaurem Kali gefällt werden, während der letztere aufgelöst bleibt. Sind z. B., sagt Gay-Lussac, in Salzsäure phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaurer Kalk aufgelöst, und man setzt zu dieser Lösung essigsaures Alkali, so wird das phosphorsaure Eisenoxyd niedergeschlagen und der phosphorsaure Kalk bleibt aufgelöst. — Dafs dieses Prinzip zur Scheidung von Körpern zuweilen anwendbar sei, erleidet keinen Zweifel; es ist aber höchst unsicher, wovon das von Gay-Lussac angeführte Beispiel einer der besten Beweise ist. Lange vor ihm hat sich Mitscherlich dieser Eigenschaft der Essigsäure bedient, um aus einer Lösung, die Phosphorsäure oder Arseniksäure enthält, vermittelst essigsauren Bleioxyds diese Säuren in einem bestimmten Verbindungspunkt mit dem Blei auszufällen, darauf gegründet, dafs Essigsäure das arseniksaure oder phosphorsaure Bleioxyd nicht weiter als bis zur Bildung des gewöhnlichen basischen Salzes zu zersetzen vermag; aber mit essigsaurem Baryt wollte es nicht glücken, da dieser Gemenge von basischem und neutralem Salz niederschlug, je nach der gröfseren oder geringeren Menge von freier Säure in der Flüssigkeit. In dem von Gay-Lussac angeführten Beispiel können das phosphorsaure Kalk- und Eisen-Salz nur in zwei Fällen richtig getrennt werden, nämlich 1) wenn das Eisenoxydsalz als basisches Salz niedergefallen ist und dabei hinreichend viel Phosphorsäure in der Flüssigkeit gelassen hat, um mit der Kalkerde ein saures Salz zu bilden; oder 2) wenn die Menge des Eisenoxyds so grofs ist, dafs es als basisches Salz alle Phosphorsäure mit niederschlägt. Zwischen diesen beiden Voraussetzungen erhält man in dem Niederschlag stets mehr oder

weniger phosphorsauren Kalk, worauf eben sowohl auch die ungleiche Reichhaltigkeit der Flüssigkeit an Essigsäure und ihre Concentration Einfluſs hat. Es würde also oft zu Irrthümern führen, wollte man sich in anderen Fällen, als solchen, wo sie nur das einzige Ausweg bleiben, solcher indirecter Mittel bei analytischen Untersuchungen bedienen. Im Uebrigen macht Gay-Lussac noch darauf aufmerksam, daſs man aus einer Lösung, aus der man mit Schwefelwasserstoff die gewöhnlich dadurch fällbaren Metalle gefällt hat, nach Zusatz von essigsaurem Kali bis zur völligen Sättigung der Mineralsäure mit Alkali, auch solche niederschlagen könne, die sonst von diesem Gas nicht gefällt werden, wie namentlich Eisen; daſs Mangan und Zink aus ihren essigsauren Salzen gefällt werden, war schon früher bekannt.

Trennung von Thonerde und Beryllerde.

Berthier *) hat die Anwendung der schwefligen Säure als ein chemisches Scheidungsmittel kennen gelehrt, welches von groſsem Werth zu sein scheint. Die Fälle, wo er sie anwendet, sind folgende:

1) Zur Trennung von Thonerde und Beryllerde. Nachdem man bei der Analyse des Beryls diese beiden Erden abgeschieden, zur Abscheidung des Eisens in kaustischem Kali aufgelöst und wieder niedergeschlagen hat, rührt man sie noch feucht mit Wasser an, und leitet einen Strom von Schwefligsäuregas hinein (entwickelt aus Schwefelsäure und Kohle), bis alles aufgelöst ist. Wird nun diese Auflösung in einem Kolben gekocht, so lange als sich noch schweflige Säure entwickelt, so fällt die Thonerde als ein ziemlich schweres, basisches Salz nieder, und die Beryllerde bleibt aufgelöst. Diese Me-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 362.

thode scheint schärfer zu sein, als die gewöhnliche mit kohlensaurem Ammoniak, so viel ich aus einem, von Dahlström in meinem Laboratorium angestellten Versuch schliefsen kann.

Trennung der Zirkonerde von Eisenoxyd.

2) Zur Trennung von Zirkonerde und Eisenoxyd. Bekanntlich ist diefs lange eine schwierige Aufgabe gewesen, deren Lösung jedoch auf einigen Umwegen vollkommen gelang. Die Methode von Berthier aber scheint alle übrigen zu übertreffen. In eine eisenhaltige Zirkonerde-Lösung leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas, fällt dann mit Ammoniak und läfst die Flüssigkeit sich klären. Auch kann man direct mit einem Gemische von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat (Hydrothionammoniak) fällen; aber in beiden Fällen mufs die Flüssigkeit nach dem Klären gelblich sein und überschüssiges Schwefelsalz enthalten, weil sonst nicht alles Eisen in Schwefeleisen verwandelt ist. Man giefst die klare Flüssigkeit, so weit es geht, ab, und übergiefst sogleich in der Flasche den Rückstand mit einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser. Das Schwefeleisen löst sich sogleich auf, und die Zirkonerde bleibt zurück. Die Flüssigkeit mufs überschüssige schweflige Säure enthalten. Beträgt diese zu viel, so wird ein wenig Zirkonerde aufgelöst, welche durch Kochen der Flüssigkeit wieder erhalten wird, ebenfalls eisenfrei. Die ungelöste Erde wird alsdann gut ausgewaschen; sie enthält nun nichts Fremdes, aufser etwas mechanisch eingemengten Schwefel, der im Glühen weggeht.

Trennung von Titansäure u. Eisenoxyd.

3) Ganz auf dieselbe Art wird Titansäure von Eisenoxyd getrennt, mit dem Unterschiede, dafs erstere in schwefliger Säure vollkommen unlöslich ist.

Trennung von Chromoxyd u. Eisenoxyd.

4) Wird ein eisenhaltiges Chromoxydhydrat in schwefliger Säure aufgelöst und in einer Retorte ge-

kocht, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, so fällt das Chromoxyd nieder und das Eisen bleibt als Oxydulsalz aufgelöst.

5) Berthier gibt an, dafs Schwefelzink, so wie alle Schwefelmetalle, die Schwefelwasserstoff entwikkeln, selbst die von Kobalt und Nickel, von schwefliger Säure aufgelöst werden. Da Schwefelzink wenig oder nicht von anderen Säuren angegriffen wird, so könnte diese Beobachtung für die Analyse anwendbar werden; allein ich habe gefunden, dafs wenigstens das natürlich vorkommende Schwefelzink in schwefliger Säure unlöslich ist.

Trennung von Blei- u. Wismuthoxyd.

Es sind schon mehrere, nur unvollkommen zum Ziel führende Wege zur Trennung von Bleioxyd und Wismuthoxyd versucht worden. Einen neuen hat Aug. Stromeyer *) angegeben, der vielleicht dem Zweck vollkommen entspricht. Man löst beide

*) Poggend. Annalen, XXVI. 553. — Stromeyer führt hier an, in meinem Lehrbuche, so wie auch in anderen, sei angegeben, das Wismuthoxyd werde von kaustischem Alkali aufgelöst. Dieser Fehler, der bereits in der französischen Auflage berichtigt ist, und der durch Compilation von anderen, älteren Verfassern entstanden war, ist, wie vielleicht viele andere, seit der ersten Auflage stehen geblieben, ohne von mir bei der Redaction der neueren bemerkt zu werden, bis ich von H. Rose darauf aufmerksam gemacht wurde. Ich habe jedoch unterdessen selbst eine Untersuchung angestellt, um zu finden, ob das Wismuth, ähnlich den Oxyden des Zinns, einige Tendenz zeige, eine Säure zu bilden; dabei ergab es sich aber, dafs es auf nassem Wege mit Alkali ganz unvereinbar ist, so wie es sich auch nach dem Zusammenschmelzen mit Salpeter und Kalihydrat in der alkalischen Flüssigkeit ganz unlöslich und ganz in demselben Zustande, wie vorher, zeigte. Diese Versuche wurden im Zusammenhang mit denjenigen angestellt, die in den Abhandlungen der königl. Akad. d. Wissensch. für 1813 enthalten sind, wurden aber nicht beschrieben, weil sie ohne Resultat ausfielen.

Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Lösung mit kaustischem Kali im Ueberschufs und kocht sie damit, wobei das Wismuthoxyd, welches anfangs als Hydrat niederfiel, sein Wasser verliert und in Gestalt eines gelben Pulvers zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Glühen nichts verliert. Das Bleioxyd löst sich im Kali auf; diese Auflösung wird mit Säure so gesättigt, dafs sich das Oxyd wieder auflöst, worauf es mit oxalsaurem Alkali niedergeschlagen wird. Die Auflösung, woraus das Wismuthoxyd niedergeschlagen wird, darf keine Salzsäure enthalten, weil der Niederschlag sonst eine gewisse Menge davon aufnimmt, die nicht durch Kali ausziehbar ist.

Kupfer in Blei vor dem Löthrohr zu entdecken.

Bekanntlich ist es schwierig, vor dem Löthrohr die Reaction des Kupfers zu erhalten, wenn dasselbe mit Blei oder Wismuth gemischt ist. Diese Schwierigkeit hat Plattner *) wegzuräumen gesucht. Man reducirt das kupferhaltige Bleioxyd oder Bleimetall auf der Kohle zu einem kleinen geschmolzenen Korn. Ungefähr doppelt so viel Borsäure dem Gewicht nach wird in einer Grube auf der Kohle zu Glas geschmolzen und das Korn so darauf gelegt, dafs es halb die Säure, halb die Kohle berührt. Nun wird behutsam darauf geblasen. Das Blei oxydirt sich allein und löst sich in der Säure auf, die dasselbe nicht leicht im Reductionsfeuer fahren läfst. Auf diese Weise läfst sich das Blei so oxydiren, dafs das zurückbleibende kleine Korn hinreichend stark kupferhaltig wird, um bei der Probe mit Phosphorsalz und Zinn die eigenthümliche Kupferreaction zu geben.

Fällung von

v. Kobell **) macht aufmerksam auf die Ei-

*) Pharm. Centralbl. III. 859.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 29?.

Silicaten aus Salzsäure durch kohlens. Kalk.

genschaft der kohlensauren Kalkerde, aus der sauren Lösung, die nach Auflösung gewisser, mit Alkali gebrannter Mineralien in hinreichend verdünnter Salzsäure erhalten wird, bestimmte Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde und Eisenoxyd niederzuschlagen. So wird z. B. aus einer solchen Auflösung vom Granat eine Verbindung gefällt, die $\dddot{Al}\dddot{Si}$ ist, aus einer Auflösung vom Ilvait $\ddot{Fe}\dddot{Si}^2$, und aus einer Auflösung vom Humboldtilith $\dddot{Al}\dddot{Si}^4$.

Apparat zum Trocknen.

Ich habe einen Apparat beschrieben zum Trocknen von Substanzen, die bei Analysen gewogen werden sollen, der mir seinen Zweck gut zu erfüllen scheint und wohl ein unentbehrliches Instrument in einem Laboratorium werden möchte *). Er besteht aus einem kleinen, doppelten kupfernen Kessel mit großem und oben bedecktem Zwischenraum, in welchem Wasser im Kochen erhalten wird. Der innere Kessel ist zum Trockenraum bestimmt. Um daselbst den bei jedem Trocknen so wesentlichen Luftwechsel zu bewirken, ist ein Kupferrohr angebracht, welches sich außerhalb des äußeren Kessels öffnet, eine Windung in dem Zwischenraum zwischen beiden Kesseln macht und in den inneren einmündet. Durch dieses Rohr wird Luft von Außen in den inneren Kessel geleitet, und diese Luft bei ihrem Durchgang durch das mit kochendheißem Wasser umgebene Rohr bis zu $+100°$ erwärmt, bevor sie zu der zu trocknenden Substanz gelangt. Der innere Kessel ist mit einem Deckel bedeckt, versehen mit einer Oeffnung zur Ableitung der Luft und Feuchtigkeit. Soll eine Substanz im inneren Kessel

*) K. Vet. Acad. Handl. för 1832, p. 142. u. Poggend. Annalen, XXVII. 304.

getrocknet werden, so wird das Wasser im äufseren über einer Spirituslampe in volles Kochen gebracht, und vermittelst des Blasebalgs des Glasblasetisches Luft zuerst durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr, und von da in das, im inneren Kessel sich öffnende Rohr geblasen, so dafs also das Trocknen in einem +100° warmen Strom von wasserfreier Luft geschieht. In Betreff der sonstigen Einzelnheiten verweise ich auf die von einer Abbildung begleitete Abhandlung.

Apparat zur Erhaltung einer unveränderlichen Temperatur zwischen +100° und 250°.

An demselben Orte habe ich eine Methode beschrieben, vermittelst einer ganz einfachen Vorrichtung Körper einer anhaltenden bestimmten Temperatur zwischen +100° und 250° auszusetzen, mufs aber hier in Betreff der Details auf die Abhandlung verweisen.

Mineralogie.

Neue Mineralien, manganhaltige.

Berthier *) hat verschiedene manganhaltige Mineralien untersucht und darunter Verbindungen gefunden, die früher nicht sicher bekannt waren. Diese sind nämlich das Superoxydhydrat und ein Oxyd-Oxydul-Silicat, zu denen noch ein drittes, wenn auch an und für sich nicht neues, doch hinsichtlich der Zusammensetzung unbekannt gewesenes Mineral gerechnet werden kann.

Mangansuperoxydhydrat.

Das erste unter diesen Mineralien ist ein Mangansuperoxyd-Hydrat, von der Zusammensetzung wie ich sie oben, p. 122., für die von Mitscherlich künstlich hervorgebrachte Verbindung angegeben habe, nämlich $\ddot{\mathrm{Mn}}\dot{\mathrm{H}}$. Es ist bei Groroi im Depart. de la Mayenne, in Vicdessos, Depart. de l'Arriège, und in Cautern in Graubünden vorgekommen. Es ist nicht krystallinisch, hat eine dunkelbraune Farbe, gibt chocoladebraunes Pulver und ist ganz löcherig. Es ist mehr oder weniger mit Quarz, Thon und Eisenoxyd gemengt.

Manganoxydoxydul-Silicat.

Das zweite Mineral, aus Graubünden, bei Tinzen in der Nähe von Coire, ist in Farbe und Bruch dem Chromeisen ähnlich, hart, schwer und spröde. Gibt graubraunes Pulver. Nach Berthier's Analyse enthält es Manganoxyd-Oxydul und Kieselerde in einem solchen Verhältnifs, dafs der Sauerstoffgehalt des ersteren doppelt so grofs ist, als der der Kieselerde. Da Berthier das Manganoxydoxydul für eine besondere Oxydationsstufe hält, so hat er

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.

für ihn keine Schwierigkeit, dieses Mineral als ein basisches Silicat von diesem Oxyd zu betrachten. Gleichwohl ist es wahrscheinlich, dafs das Mineral nicht eine Zusammensetzung nach bestimmten Proportionen, sondern wohl nur ein Gemenge von Oxydul-Silicat mit Oxyd oder mit Superoxyd sei. Eine für das von Berthier gefundene Verhältnifs passende Formel wäre $\dot{\mathrm{Mn}}^3 \dddot{\mathrm{Si}}^2 + 3\dddot{\mathrm{\bar{M}n}}$; bei anderen Analysen aber fand er den Sauerstoffgehalt des Manganoxyds gröfser relativ zu dem der Kieselerde.

Das Resultat der beiden Analysen war:

Manganoxydul	0,707	0,589
Sauerstoffgas	0,061	0,056
Kieselerde (gelat.) . . .	0,154	0,120
Eisenoxyd	0,010	0,010
Thonerde	0,010	0,010
Quarz	0,028	0,190
	0,970	0,975.

Das dritte dieser Mangan-Mineralien stammt von Kalteborn in der Nähe von Siegen, und besteht nach 2 seiner Analysen aus:

Manganoxydul	0,544	0,505
Sauerstoffgas	0,112	0,104
Thonerde	0,170	0,107
Eisenoxyd	0,050	0,057
Quarz	0,012	0,018
Wasser u. Verlust . .	0,112	0,129.

Das Bemerkenswerthe hierbei ist der Gehalt an Thonerde, die mit dem Manganoxyd verbunden ist und nicht eher aufgelöst wird, als bis das Oxyd durch Desoxydation in Säuren löslich wird, worauf sie beide zusammen aufgenommen werden. Dieses Mineral ist schwarzblau oder schwarz ins Bräunliche, und schaalig krummblättrig. Es ist nicht hart und schmutzt ab; Pulver braun. Berthier hält dieses

Mineral für eine Verbindung von Thonerde mit Mangansuperoxyd in einem solchen Verhältnifs, dafs letzteres 3 Mal so viel Sauerstoff als erstere nebst 1 Atom Wasser enthält, gemengt mit Manganoxyd- und Eisenoxyd-Hydrat. Wahrscheinlich ist auch dieses Mineral nur ein Gemenge; denn eine Verbindung von Thonerde mit einer Quantität Mangansuperoxyd, welche 3 Mal den Sauerstoff der Thonerde enthält, kann man für rein unmöglich erklären. Nimmt man dagegen an, das Eisenoxyd ersetze eine Portion Thonerde, so kommt ganz nahe die Formel $\ddot{R} + 3\ddot{Mn} + 3\dot{H}$ heraus, und diefs stimmt noch besser überein, wenn man dabei zugibt, dafs in dem ersten Glied auch etwas Manganoxyd mit inbegriffen sei, was wohl denkbar wäre.

Uwarowit. Unter dem Namen *Uwarowit* hat Hefs *) ein grünes Fossil von Bissersk beschrieben, welches für einen Dioptas gehalten wurde, welches aber, nach den von Hefs damit angestellten Versuchen, ein durch Chromoxyd gefärbter Granat ist. Das Mineral scheint unter die Edelsteine aufgenommen werden zu können; seinen Namen erhielt es nach dem Präsidenten der Petersburger Akademie der Wissenschaften Uwarow. Es unterscheidet sich jedoch insofern vom Granat, dafs es selbst im strengsten Löthrohrfeuer nicht schmilzt, nicht decrepitirt, und weder Farbe noch Aussehen verändert.

Phenakit. Mit dem Beryll von Uralsk in Sibirien kommt ein Mineral vor, welches man, wegen seiner äufseren Aehnlichkeit mit rhomboëdrischem Quarz, für eine Varietät vom Quarz hielt; allein bei der Untersuchung vor'm Löthrohr fand Nordensköld **),

*) Poggend. Annalen, XXIV. 388.
**) Privatim mitgetheilt.

dafs es sich anders verhielt. Für sich war es zwar nicht schmelzbar, mit kohlensaurem Natron gab es aber auch kein klares Glas. In Borax und Phosphorsalz war es ebenfalls schwerlöslich. **Hartwall** analysirte es und fand, dafs es ein Beryllerde-Silicat war, GS^2 oder $Be\dddot{Si}^2$, also ein ganz neues Mineral. Es ist in platten, farblosen Rhomboëdern, ähnlich den bei Freiberg vorkommenden Kalkspathkrystallen, krystallisirt. Die Rhomboëder hatten einen spitzen Winkel von ungefähr 114°, mit dem Anlege-Goniometer gemessen; es ist etwas härter als Quarz, und wird nicht von Säuren angegriffen. **Nordensköld** hat dasselbe *Phenakit* von φεναξ, Betrüger, genannt.

Chloritspath.

Fiedler *) erwähnt eines noch nicht untersuchten Minerals, welches er *Chloritspath* genannt hat, und welches in Sibirien mit dem Diaspor vorkommt. Es gleicht dem Chlorit, ist aber dunkler, härter und grofsblättriger. Vor'm Löthrohr ist es nicht schmelzbar, verändert nicht sein Ansehen im Glühen und gibt wenig Wasser. Sein spec. Gew. ist 3,55. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Bekannte Mineralien. Achner Eisenmasse.

Karsten **) hat von Neuem die bekannte Eisenmasse untersucht, die im J. 1762 beim Pflastern einer Strafse in Achen gefunden wurde, und die nun, seit 1814 erst näher beachtet, auf dem Hofe des Regierungspalastes zu Achen liegt. Zuerst wurde sie von **Klaproth**, und kurz darauf von **Monheim** in Achen untersucht. Letzterer fand 15 proc. Arsenik darin, und dieser Arsenikgehalt, den **Klaproth** nicht gefunden hatte, wurde von **Stromeyer**

---

*) Poggend. Annal. XXV. 327.

**) Archiv für Mineralogie, Geognosie etc. von Karsten. V. 297.

bestätigt. Karsten hat diesen Arsenikgehalt
den Wegen, auf denen die Gegenwart dieses Me-
talls der Entdeckung nicht entgehen darf, verge
gesucht. Daraus wird es wahrscheinlich, dafs die
Monheim und Stromeyer untersuchten Stü
eine zufällige Einmischung von Arsenikkies enth
ten haben *). Zu den mancherlei Vermuthun
über die Abstammung dieser Eisenmasse hat Ka
sten noch die hinzugefügt, dafs sie eine sogena
Ofensau sei. Da Karsten ihr Gewicht zu 7
Pfund berechnet, so fragt man billig, wie der
ofen ausgesehen habe, in dem sich eine so gr
Ofensau bilden konnte. — Aus eigener Erfah
kann ich hinzufügen, dafs die Kruste von oxydi
Eisen, womit diese Eisenmasse überkleidet ist, vor
Löthrohr nicht die geringste Spur von Arsenikgeru
gibt, weder für sich, noch im Reductionsfeuer m
Borsäure.

Gediegen oder Meteor-Eisen, Molybdän und Kupfer enthaltend.

In einer der vorhergehenden ähnlichen, für Me-
teoreisen angesehenen Eisenmasse von unbekann
Abstammung hat Stromeyer **) aufser Nickel u
Kobalt, auch Molybdän und Kupfer gefunden,
bisher noch nicht in Meteorsteinen vorgekom
waren. Nachdem die Masse vom Mechanikus Ap
in Göttingen angekauft und zum Theil in einzel
Stufen von ihm wieder verkauft worden war, zeig
man bei der Versammlung der deutschen Naturfor-
scher in Wien im Sept. 1832 an, dafs sie auch Si
ber enthalte, und die vorherrschende Ansicht üb

---

*) Zu einer solchen Vermuthung hat Monheim's Ang
dafs wirklich Arsenikkies darin enthalten gewesen sei, ge
dete Veranlassung gegeben (s. dessen Schrift: die Heilquelle
von Achen, Burtscheid etc. Achen u. Leipzig 1829, p. 158).

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 439. V. 111.

die Natur der Eisenmasse schien dahin zu gehen, daſs sie nicht Meteoreisen, sondern eine Eisensau sei.

Natürliche Arsenikmetalle.

Unter H. Rose's Leitung hat Ernst Hofmann *) verschiedene natürlich vorkommende Arsenikmetalle, nämlich die Biarsenieta von Eisen, Nikkel und Kobalt untersucht. Auſser diesen Metallen und Arsenik fand er variirende Mengen von Schwefel darin, dessen Gegenwart er der Einmischung von Schwefelmetallen zuschreibt, der jedoch wohl mit mehr Grund als Bestandtheil einer dem Kobaltglanz analogen Verbindung hätte berechnet werden müssen, wenigstens für diejenigen Metalle, die eine solche Verbindung bilden. Folgendes sind die Resultate seiner Analysen:

	Arsenikeisen von Reichenstein.	Arsenikeisen von Sladming.	Arseniknickel von Schneeberg.	Speiskobalt von Schneeberg.	Arseniknickel von Tanne auf dem Harz.
Schwefel	1,94	5,20	0,14	0,66	11,05
Arsenik	65,99	60,41	71,30	70,37	53,60
Eisen	28,06	13,49	—	11,71	3,29
Nickel	—	13,37	28,14	1,79	30,02
Kobalt	—	5,10	—	13,95	0,56
Kupfer	—	—	0,50	1,39	—
Wismuth	—	—	2,19	0,01	—
Gangart	2,17	—	—	—	—
	98,16	97,57	102,27	99,88	98,52.

Wie auch die Verbindungen des Schwefels darin berechnet werden, so bleibt doch stets eine Quantität Arsenikmetall übrig, die durch die Formel R As ausgedrückt werden kann, wovon jedoch das letztere Mineral auszunehmen ist, welches $R As^3$ gibt.

*) Poggend. Annalen, XXV. 485.

Arsenikglanz. Auf Veranlassung dessen, was ich im Jahresb. 1830, p. 192., in Betreff einer von Kersten angestellten Untersuchung des Arsenikglanzes von Palmbaum anführte, bei der er 3 proc. Wismuth und vielleicht eine Spur Tellur darin fand, und wogegen ich äufserte, dafs dieses Mineral Schwefel enthalte, dessen Gegenwart Kersten läugnet, hat nun Kersten *) als Beweis für die Richtigkeit seiner Untersuchung angeführt, dafs Fischer in Breslau künstlich Verbindungen von Arsenik mit Wismuth hervorgebracht habe, welche vollkommen die Eigenschaften des Arsenikglanzes besitzen. Ich glaube hierbei erinnern zu dürfen, dafs ich wohl einerseits die Möglichkeit eines Wismuthgehalts darin nicht geläugnet habe, wenn ich auf der anderen Seite bestimmt erkläre, dafs das Mineral Schwefel enthält. Es kann beide enthalten, und wenn dem so ist, so ist doch Kersten's Analyse in so weit nicht richtig, als er den Schwefel übersah. Meine Bemerkung, dafs Schwefel darin enthalten sei, ist folglich durch Fischer's Beobachtung nicht widerlegt. Das Mineral ist sehr selten, und dadurch also die Entscheidung der Frage durch Versuche erschwert. Inzwischen ist so wenig davon erforderlich, um sich von dem Schwefelgehalt zu überzeugen, dafs es von Jedem, der das Mineral besitzt, leicht geschehen kann. Es ist davon nur ein Korn, nicht gröfser als ein kleiner Stecknadelkopf, nöthig, und eine unten zugeschmolzene Glasröhre, gerade so weit, um das Korn auf den Boden gleiten zu lassen, um sich zu überzeugen, dafs sich bei der ersten Einwirkung der Hitze ein rothbraunes, durchsichtiges Schwefelarsenik

*) Poggend. Annalen, XXVI. 492.

nik sublimirt, oder um Silber zu schwärzen, wenn man das Korn mit ein wenig Soda und Kohlenpulver vermischt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, bis alles Arsenik absublimirt ist, und den Rückstand alsdann mit einem Tropfen Wasser auf Silber legt.

Blättererz.

Berthier *) hat das Blättererz analysirt, und fand dafür folgende Zusammensetzung: Blei 63,1, Tellur 13,0, Gold 6,7, Antimon 4,5, Kupfer 1,0 und Schwefel 11,7. Dieses Resultat berechnet er zu: Tellurgold, $AuTe^3$, 19,7, Schwefelblei, PbS, 7,29, Schwefelantimon, SbS^3, 6,2, Schwefelkupfer, CuS, 1,2. Mit Hinweglassung des Schwefelkupfers, als zufälligen Bestandtheils, nimmt Berthier an, das Mineral könne entweder nach der Formel $AuTe^3 + SbS^3 + 9PbS$ zusammengesetzt sein, oder es sei ein Gemenge von Schwefelblei mit einer aus den beiden ersten Gliedern zusammengesetzten Verbindung. Allein so wie diese Formel aufgestellt ist, enthält sie eine Unrichtigkeit. Eine Verbindung von 1 At. Antimon mit 3 At. Schwefel ist bis jetzt noch nicht bekannt, das gefundene Resultat nähert sich recht gut der Formel $SbS^3 + 2AuTe^3 + 18PbS$. Es hat keine Wahrscheinlichkeit für sich anzunehmen, ein so basischer Körper, wie das Schwefelblei, sei mit einem elektronegativen Schwefelmetall blofs gemengt. Es ist eher zu vermuthen, dafs das Schwefelblei gleich vertheilt sei zwischen das Schwefelantimon und das Tellurgold, was die Formel $\acute{P}b^9 \overset{'''}{S}b + \acute{P}b^9 AuTe^6$ geben würde. Das erste Glied hat etwas entsprechendes in der Zusammensetzung des Polybasits (Jahresb. 1831, p. 170.); das zweite ist, als bis jetzt noch nicht allein gefunden, blofs ver-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 150.

muthungsweise aufgestellt. Es ist natürlicherweise nicht möglich zu entscheiden, ob es ein Gemenge oder eine Verbindung ist, allein die Formel pafst ganz nahe zu dem von Berthier angegebenen Resultat.

Schrifterz. Bei einigen Versuchen, die ich anstellte, um auszumitteln, was für eine Art von Verbindung das sogenannte Schrifterz ist, habe ich gefunden, dafs die aus Klaproth's Analyse abgeleitete einfache Formel nicht für die richtige gehalten werden kann. Ich besafs freilich eine zu geringe Menge Minerals, um eine vollkommene Analyse machen zu können; allein annähernd fand ich darin 51 bis 52 p. c. Tellur, $11\frac{1}{3}$ Silber, 24 Gold, $1\frac{1}{2}$ Blei. Das Uebrige war Kupfer, Eisen, Antimon, Schwefel und Arsenik. Ich führe diefs nur als einen Beweis an, dafs die wahre Zusammensetzung dieses Minerals noch nicht bekannt ist.

Braunstein, dessen Sauerstoffgehalt. Untersuchungen über anwendbare Methoden zur Prüfung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins sind von Berthier *) und von Duflos **) angestellt worden. Der erstere hat mehrere Methoden geprüft, nämlich: 1) Zersetzung des Braunsteins mit Salmiak und Auffangung und Messung des Stickgases. 2) Zersetzung mit Schwefel- und mit Schwefelbarium. 3) Mit schwefliger Säure, und 4) mit Oxalsäure, welche letztere er, als die leichteste und sicherste, allen übrigen Methoden vorzieht. 1 Gramm Braunstein, zum feinsten Pulver gerieben, wird mit 4 bis 5 Grammen salpetersäurefreier Oxalsäure gemengt, in einem kleinen Gasentwickelungsapparat mit Wasser übergossen und gekocht. Das sich dabei bil-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 79.
**) Neues Jahrb. der Ch. u. Phys. IV. 81.

dende Kohlensäuregas wird von Baryt aufgenommen und in kohlensauren Baryt verwandelt, wovon 24,65 Th. 1 Th. aus dem Braunstein entbundenen Sauerstoff entsprechen. Diese grofse Gewichts-Differenz verleiht dieser Probe einen hohen Grad von Genauigkeit. Berthier fängt das Kohlensäuregas in einem enghalsigen Glaskolben von 0,5 Litre Inhalt und zur Hälfte mit gesättigtem Barytwasser gefüllt, auf. Während des Versuchs mufs man beständig umschütteln, um nicht Kohlensäuregas zu verlieren.

Duflós zersetzt den Braunstein mit Salzsäure, und leitet das sich bildende Chlorgas in eine mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Chlorbarium, um damit schwefelsaure Baryterde zu bilden. Beide Methoden kommen also auf eins heraus, aber bei letzterer entspricht 1 Th. Sauerstoff im Braunstein nur 14½ Th. schwefelsaurem Baryt. — Es ist sonderbar, dafs bei der Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Braunsteins fast alle Chemiker darauf hinaus gehen, diefs auf indirectem Wege zu thun, während es doch so aufserordentlich leicht ist, ihn auf directem Wege zu bestimmen, auf die Art, dafs man ihn in einem solchen kleinen, vor der Lampe geblasenen Apparat glüht, wie ich ihn in meinem Lehrbuche bei Bestimmung von Glühverlusten, wobei Wasser und Gas zugleich weggehen, beschrieben habe *). Der Gewichtsverlust des ganzen Apparats zeigt das Gewicht des Gases, und die Gewichtszunahme der kleinen, mit Chlorcalcium gefüllten Vorlage den Wassergehalt an. Der Versuch erfordert nur wenige Minuten.

Kupfermanganerz.

Kersten **) hat das sogenannte Kupferman-

*) Vergl. auch Berzelius Lehrbuch, 3te Auflage, Bd. III. p. 482. W.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 81.

ganerz von Schlackenwald untersucht, und darin 74,10 Manganoxyd, 4,8 Kupferoxyd, 20,10 Wasser, 1,05 Gyps, 0,3 Kieselerde, 0,12 Eisenoxyd und Spuren von Kali gefunden. Der Gyps kann mit Wasser ausgezogen werden. Kersten betrachtet dieses Mineral als ein neues Hydrat vom Manganoxyd, $=\dddot{\mathrm{Mn}}+2\dot{\mathrm{H}}$, gemengt mit Kupferoxyd und Gyps. So dürfte jedoch seine Zusammensetzung nicht genommen werden. Das Kupferoxyd ist hier gewifs eben so gut in chemischer Verbindung mit dem Manganoxyd enthalten, wie Baryterde und Kali in anderen Arten, und der Theil des Manganoxyds, welcher mit Kupferoxyd verbunden ist, kann nicht mehr als Hydrat betrachtet werden. $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{Mn}}^3+6\dddot{\mathrm{Mn}}\dot{\mathrm{H}}^3$, oder vielleicht richtiger $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{Mn}}^3\dot{\mathrm{H}}^9+3\dddot{\mathrm{Mn}}^2\dot{\mathrm{H}}^3$ stimmt einigermaafsen mit den durch Kersten's Analyse gefundenen Zahlen überein.

Franklinit. v. Kobell *) hat gegen die im vorigen Jahresbericht, p. 183., angeführte Analyse des Franklinits von Abich einige Anmerkungen gemacht. Der Hauptpunkt davon ist, dafs der Franklinit mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, was mit Manganoxyd und Eisenoxydul, in dem von Abich angegebenen Verhältnifs, nicht geschehen kann. Wenn diefs mit allem Franklinit statt findet, so verhindert diefs doch nicht, dafs er nach Abich's Formel, $\dot{\mathrm{R}}+\ddot{\mathrm{R}}$, zusammengesetzt sein kann, wie auch v. Kobell zugibt; allein es zeigt, dafs der Eisenoxydgehalt auf Kosten des Manganoxyds zu hoch ausgefallen ist. Uebrigens hat von Kobell bei einer Analyse eines Magneteisens von Arendal, gegen seine frühere entgegengesetzte Behauptung (Jahresb. 1833, p. 180.), die

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 430.

Wahrscheinlichkeit zugegeben, dafs der krystallisirte Magneteisenstein die Zusammensetzung $\dot{R}+\dddot{R}$ habe, wie seine Krystallisation andeutet.

Natürliches Bleioxyd.

v. Gerolt *) berichtet aus Mexico, dafs man in den beiden Vulcanen Papocatepetl und Iztaccituatl ein der gewöhnlichen Glätte völlig ähnliches Bleioxyd gefunden habe, welches ein Product der früheren Thätigkeit dieser Vulcane zu sein scheint. Indianer hatten grofse Stücke davon gebracht, allein es war v. Gerolt noch nicht geglückt, eine so genaue Nachweisung der Fundorte zu erhalten, dafs er sich selbst über die Richtigkeit der Angabe überzeugen konnte.

Uranpecherz.

Kersten **) hat das Uranpecherz untersucht, um zu bestimmen, ob die darin gefundene Kieselerde als Gangart oder als chemischer Bestandtheil in diesem Mineral enthalten ist. Ihre Menge ist sehr gering, dagegen ist aber auch der Sauerstoffgehalt im Uranoxydul so gering, dafs es nur sehr weniger Kieselerde bedarf, um damit ein Silicat zu bilden. Kersten fand hierbei, dafs sich bei der Auflösung des Minerals die Kieselerde in Körnern ausschied und in verschiedenen Versuchen verschieden ausfiel, woraus er schliefst, dafs sie zufällig dem Uranoxydul beigemengt sei. Im Uranpecherz von Johann-Georgenstadt und von Schneeberg fand er Spuren von Selen, welches dagegen im Uranpecherz von Joachimsthal nicht zu entdecken war.

Farbe des Carneols und Hyacinths.

Gaultier de Claubry ***) hat durch einige Versuche gezeigt, dafs die rothe Farbe des Carneols

---

*) Jahrb. d. Mineralogie u. Geognosie etc. von Leonhard und Bronn, III. 202.

**) Poggend. Annalen, XXVI. 491.

***) Annales de Ch. et de Ph. L. 438.

nicht, wie man früher annahm, von Eisenoxyd herrührt. Nach diesen Versuchen ist sie eine Substanz, die im Feuer zerstört wird, unter Bildung von Kohlensäuregas verbrennt, und bei der trocknen Destillation eine saure Flüssigkeit von brenzlichem Geruch und ein kohlensäurehaltiges Gas gibt, während ein von fein vertheilter Kohle grau gefärbter Quarz zurückbleibt. Unter den Destillationsproducten war aber kein Ammoniak enthalten. Der Carneol hatte dabei 1,17 an Gewicht verloren. Gaultier erinnert, dafs nach Berthier's schon früher gemachter Beobachtung, der Rosenquarz (von Quinci) ebenfalls durch eine verbrennliche organische Materie gefärbt ist. Da man weifs, dafs die Farbe des Rosenquarzes mit der Zeit ausbleicht, so möchte wohl der Farbestoff in allem Rosenquarz organischen Ursprungs sein. Zunächst wäre nun dieser Farbestoff auszuziehen und zu isoliren. Richter *) hat die Bemerkung gemacht, dafs die Farbe des Hyacinths durch die Einwirkung des Sonnenlichtes in Braun übergeht.

Diaspor. Fiedler **) hat die Lagerstätte des sibirischen Diaspor's aufgesucht und hat gefunden, dafs er Gänge im Urkalkstein ausmacht, die nicht weit von Ekatherinenburg im Marmorbruch bei dem Dorfe Kosoibrod vorkommen.

Thon. Mitscherlich ***) hat die verschiedensten Thonarten, vom Porzellanthon an bis zu dem in jüngeren Formationen vorkommenden Thon, untersucht, und hat in allen gegen 4 Procent Kali, nebst etwas Natron gefunden. Die Analyse geschah durch Glühen mit Baryterde.

*) Poggend. Annalen, XXIV. 386.
**) A. a. O. XX. 322.
***) Privatim mitgetheilt.

Chromhaltiger Thon

Duflos *) hat einen chromhaltigen Thon aus der Nähe von Halle untersucht. Er bestand aus 57,00 Kieselerde, 22,5 Thonerde (mit Spuren von Kalkerde), Eisenoxyd 3,5, Chromoxyd 5,5, Wasser 11. Letzteres kann nicht als chemisch gebunden angenommen werden, da der Thon lufttrocken war, und sogar noch mehr hygroscopisches Wasser enthalten kann, wenn die Witterung nicht sehr trocken ist. Die gefundenen Quantitäten stimmen recht gut mit einem Gemenge von Bisilicaten dieser isomorphen Oxyde überein.

Pyrophyllit.

Fiedler **) hat die Lagerstätte des Pyrophyllits (Jahresb. 1831, p. 168.) aufgesucht, und hat sie im Beresowsk'schen Bergwerksdistrikt, 1¼ Werst von der Blagodad-Brücke, in verlassenen Schürfungen am Wege nach den alten Blagodadskoi-Gruben gefunden. Der Pyrophyllit umgibt darin einen Quarzgang und findet sich meist im Hangenden.

Elektrisches Verhalten des Marekanits, Turmalins u. Topases.

Ueber das elektrische Verhalten des Marekanits, Turmalins und Topases sind von Erman d. ä. ***) sehr interessante Versuche angestellt worden. Er fand, daſs nicht allein der Marekanit, sondern auch der Obsidian, Perlstein, mit einem Wort alle glasartigen vulcanischen Mineralien, so wie auch in bedeutendem Grade der Dichroit, die Eigenschaft haben, über +30° (vermuthlich Reaumur) Nichtleiter der Elektricität zu sein und durch Reiben elektrisch zu werden, während sie unter dieser Temperatur diese Eigenschaft verlieren und bei gewöhnlicher Lufttemperatur Leiter sind. Dieſs ist nicht von Feuchtigkeit abhängig, und findet eben so gut in was-

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 251.
**) Poggend. Annalen, XXV. 328.
***) A. a. O. pag. 607.

serfreier wie in feuchter Luft statt. Gewöhnliches Glas verhält sich entgegengesetzt; dieses wird um so leitender, je stärker es erhitzt wird, besonders in höheren Temperaturen. Da dasselbe Verhalten bei anderen Mineralien statt haben kann, so folgt daraus, dafs die vom elektrischen Verhalten entlehnten Charactere ganz unzuverlässig sein können. Erman fand einen an Nickeloxyd armen Chrysopras, die EE bei allen Temperaturen leitend, während doch der gewöhnliche Chrysopras Nichtleiter ist. Beim Turmalin fand er, dafs, wenn er mit einem Körper gerieben wird, wodurch er positive Electricität erhalten sollte, nur sein durch Erwärmung positiv werdendes Ende positiv electrisch wird, während das entgegengesetzte keine Spur von Electricität annimmt. Reibt man stärker, so wird auch dieses electrisch, aber negativ, und stets viel schwächer als das positive Ende. Jedoch wurden hierin einige Anomalien wahrgenommen. Bei dem brasilianischen Topas fand Erman, entgegen dem, was man früher davon glaubte, dafs er zwar durch Erwärmung electrisch wird, dafs aber seine negative Electricität längs und parallel der Krystallisationsaxe auftritt, während dagegen die positive Electricität rechtwinklig gegen die Axe ist und rund um die Seiten des Krystalls herrscht.

Chabasit.

Hofmann *) hat die Chabasite von Riebendörfel bei Aussig in Böhmen, von Fassa, und den rothen von Parsborough bei Windsor in Neu-Schottland untersucht. Die beiden ersteren gaben dieselbe Formel, welche aus Arfvedson's Analyse vom Chabasit abgeleitet ist, nämlich:

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 495.

$$\left.\begin{matrix}C\\N\\K\end{matrix}\right\} S^2 + 3AS^2 + 6Aq.$$

Der von Parsborough dagegen hat die Formel, die ich für den Chabasit von Gustafsberg fand:

$$\left.\begin{matrix}C\\N\\K\end{matrix}\right\} S^3 + 3AS^2 + 6Aq.$$

Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs der gröfsere Kieselerde-Gehalt, sowohl bei meiner, als der letzteren hier angeführten Analyse, von einer zufälligen Einmengung herrührt, da eine Verschiedenheit der Krystallform nicht vorhanden ist.

Humboldtilith.

Das von Monticelli und Covelli auf dem Vesuv gefundene neue Mineral, welches sie Humboldtilith genannt haben (Jahresb. 1828, p. 181.), ist von v. Kobell *) analysirt worden. Nach ihm ist die Grundform des Minerals eine Quadratpyramide. Seine Zusammensetzung ist: Kieselerde 49,36, Thonerde 11,20, Kalkerde 31,96, Talkerde 6,10, Eisenoxydul 2,32, Natron 4,28, Kali 0,38 (Ueberschufs 0,2). v. Kobell berechnet daraus folgende Formel:

$$NS^3 + 5AS + 12\left.\begin{matrix}C\\Mg\\F\end{matrix}\right\} S.$$

Augit und Hornblende.

Der im vorhergehenden Jahresbericht, p. 185., angeführten, von G. Rose aufgestellten Ansicht, dafs Augit und Hornblende nur ungleiche, auf einander zurückführbare Krystallformen einer und derselben chemischen Verbindung seien, ist von Glocker **) bestimmt widersprochen worden. In einem für die Mineralogie so wichtigen Gegenstand, wie dieser,

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 293.
**) A. a. O. V. 373.

kann es nur von Nutzen sein, entgegengesetzte Ansichten einander gegenüber zu stellen, damit endlich alle Gründe für und gegen einen Satz hinreichend geprüft werden mögen. Hierbei kommt jedoch Manches auf Rechnung einer Vermischung von Ideen von dem sogenannten naturhistorischen Mineralsystem mit denen von dem chemischen. Diejenigen, welche sich zu dem ersteren halten, ohne sich völlig von dem lossagen zu können, was sie von der Zusammensetzung der Mineralien wissen, können leicht in die Lage kommen, dafs sie einen Satz zu bestreiten und zu widerlegen glauben, auf dem der Gegner nicht bestimmt besteht. Wenn z. B. Glocker behauptet, dafs die Zusammensetzung nicht die Species bestimmt, sondern dafs hierzu noch vieles Andere erforderlich ist, und Rose von seiner Seite wahrscheinlich zu machen sucht, dafs sowohl Hornblende als Augit Bisilicate von isomorphen Basen sind, deren ungleiche Krystallisation von zufälligen Umständen bei ihrer Erstarrung bestimmt wurde, so kann diese höhere Ansicht vollkommen richtig sein, ohne deshalb mit den Prinzipien eines künstlichen Systems im Streite zu sein, welches diese Verbindung nach den verschiedenen Zufälligkeiten, welche die verschiedenen Charactere ihrer Krystalle bestimmten, unterscheiden will. — In jeder Hinsicht ist es indessen erforderlich, dafs die reinsten und von Thonerde freisten Krystalle der beiden in Rede stehenden Mineralien von Neuem mit all der Genauigkeit analysirt werden, die nöthig ist, um zu bestimmen, ob das eine Atom Kieselerde, welches durch die Analyse in der Hornblende mehr als im Augit gefunden worden ist, wesentlich oder unwesentlich ist, d. h. in beiden Arten gleich oft vorkommt und mangelt; denn sollte es in jeder reinen Hornblende beständig gefunden

werden, und in jedem reinen Augit fehlen, so möchte doch dieser Umstand nicht zu übersehen sein.

Graf Trolle Wachtmeister *) hat einen weifsen Granat analysirt, welcher mit dem Thulit und blauen Idocras in Tellemarken in Norwegen vorkommt. Er besteht aus 39,6 Kieselerde, 21,20 Thonerde, 32,3 Kalkerde, 3,15 Manganoxydul, 2,00 Eisenoxydul (Verlust 1,75). Die Formel dafür ist:

Granat.

$$\left.\begin{matrix} C \\ mn \end{matrix}\right\} S + AS.$$

v. Kobell **) hat einen Granat vom Greiner in Tyrol untersucht. Dabei hatte er die Absicht, durch Fällung mit kohlensaurem Kalk einen möglichen Eisenoxyd-Gehalt vom Eisenoxydul zu trennen. Der Granat wurde in einem Platintiegel geschmolzen, der von anderen Tiegeln umgeben war, um Luftwechsel zu verhüten. Sein spec. Gew. wurde durch das Schmelzen von 4,04 auf 3,12 reducirt; aber an absolutem Gewicht verlor er nur 0,02 eines Procents. Mit dem Schmelzen wurde beabsichtigt, den Granat in Säuren löslich zu machen, ohne ihn mit Alkali zu glühen, wodurch eine höhere Oxydation für möglich gehalten wurde. Das mit Stücken von reinem Kalkspath gemengte Pulver des geschmolzenen Granats wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei das sich entwickelnde Kohlensäuregas von der Auflösung des Eisensalzes die Luft abhielt. Die Flüssigkeit wurde, nach dem Neutralisiren mit kaustischem Kali, mit kohlensaurem Kalk gefällt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde abgeschieden wurden. — Im Uebrigen wurde auf gewöhnliche Weise verfahren. Die Analyse gab 39,12 Kieselerde, 21,08 Thonerde,

*) K. Vet. Acad. Handl. 1831, p. 155.

**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 235.

6,00 Eisenoxyd, 27,28 Eisenoxydul, 0,80 Manganoxydul, 5,76 Kalkerde. v. Kobell bemerkt, dafs dieses Resultat nicht mit der Granatformel übereinstimmt, sondern gibt:

$$\left.\begin{matrix}f\\C\end{matrix}\right\} S+1\tfrac{1}{2}\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S.$$

Bei diesem Versuche kann erinnert werden, dafs, da dieser Granat, wie v. Kobell selbst angibt, regelmäfsig krystallisirt und in dünnen Splittern mit schön rother Farbe durchsichtig ist, die Krystallform gegen den Chemiker zeugt. Es liegt wohl bei der Analyse darin eine Controle, dafs, wenn ein Theil Eisenoxydul als Oxyd angenommen wird, der Kieselerdegehalt zu gering ausfallen müfste. In dem angeführten Versuche ist es jedoch hinreichend; aber es ist kein Umstand angeführt, der beweist, dafs die in der Säure ungelöst gebliebene Kieselerde absolut frei war von zurückgebliebenen basischen Bestandtheilen des Granats. — Ein anderer Granat von unbekanntem Fundort gab, vielleicht aus denselben Gründen, ein ganz gleiches Resultat. — Als bemerkenswerth wäre noch anzuführen, dafs v. Kobell in den kleinen Höhlungen von geschmolzenem Melanit von Frascati deutlich Facetten von octaëdrischen Krystallen fand, die bis jetzt noch bei keinem natürlich krystallisirten Granat vorgekommen sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte es nicht unpassend sein, einer Speculation zu erwähnen in Betreff der Form des Granats, die bekanntlich eine von denen ist, die den Verbindungen angehört, deren Zusammensetzung durch $\dot{R}+\dddot{R}$ ausgedrückt werden kann. Wie bekannt, vermuthen wir aus der Sättigungscapacität der Kieselerde im Feldspath und aus der Analogie dieser so höchst allgemein vorkommen-

den Verbindung mit Alaun, daſs die Kieselerde aus 1 Atom Radical und 3 At. Sauerstoff besteht; sie könnte aber auch 2 Atome Radical enthalten *). — Wir wollen einmal annehmen, die Kieselerde hätte diese Zusammensetzung, nämlich $\dddot{Si}$, und wir schrieben darnach die Formel für den Granat z. B. $\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + \dddot{Al} \dddot{Si}$. In dieser Formel haben wir dann 9 Atome Radical und 12 Atome Sauerstoff, was wieder $\dot{R} + \dddot{R}$ ist, oder 4 Atome Sauerstoff auf 3 At. Radical. Die Formel müſste dann $\dot{Ca} \dddot{Al} + 2 \dot{Ca} \dddot{Si}$ geschrieben werden. Ob in dieser Betrachtung etwas liege oder nichts, möge eine erweiterte Erfahrung ausweisen.

---

*) Um jedoch das hier Angeführte für nicht mehr gelten zu lassen, als es gelten kann, möge noch Folgendes hinzugefügt werden: Dabei ist es bekannt, daſs es mit vielen Basen entsprechende Verbindungen gibt, in denen der Sauerstoffgehalt der Kieselerde bloſs 2 Mal so groſs ist, wie der der Base, ohne daſs uns eigentlich ein anderer Umstand, als die Allgemeinheit des Feldspaths, einen Wink gibt, welche von diesen Verbindungsweisen als die neutrale oder diejenige Verbindung der Kieselerde angesehen werden muſs, nach welcher die Sauerstoffatome vorzugsweise zu berechnen sind, und es beweist eigentlich das allgemeine Vorkommen des Feldspaths nicht mehr, als daſs, im Falle er als Sesquisilicat zu betrachten wäre, die Masse, woraus er krystallisirt ist, einen Ueberschuſs an Kieselsäure enthalten habe, welche (sit venia verbo) ein saures Salz bilden konnte. Auf einer anderen Seite verbindet sich Fluorkiesel mit anderen Fluorüren nur in solchen Verhältnissen, wie sie mit einer Zusammensetzung aus 1 Atom Kiesel und 2 At. Fluor übereinstimmen, und Fluorkiesel entsteht durch gerade Auswechselung der Bestandtheile der Fluorwasserstoffsäure und der Kieselsäure, so daſs also dieser Umstand, in Verbindung mit dem, daſs es Silicate gibt, worin die Kieselsäure 4 Mal den Sauerstoff der Base enthält, auf eine nicht unzweideutige Weise für 1 Atom Radical und 2 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure spricht.

Erdige Mineralien von verschiedener Zusammensetzung. Ochran.

Kersten *) hat mehrere pulverförmige Mineralien untersucht, wovon Folgendes die Hauptresultate: 1) Ein Bolus von Orawitza im Bannat, Breithaupt's Ochran, bestand aus 31,3 Kieselerde, 43,0 Thonerde, 1,2 Eisenoxyd, 21 Wasser (Verlust 3). Aufserdem eine Spur von Borsäure, die sich mit Wasser ausziehen läfst; auch soll der Verlust in Borsäure bestanden haben. Vielleicht ist er, zufolge der oben angeführten Beobachtung von Mitscherlich, Alkali. — 2) Ein fetter Bolus von Halsbrüche bei Freiberg: 46,4 Kieselerde, 23,5 Eisenoxyd, 3,01 Thonerde, 24,5 Wasser. Das Mineral ist braun und wird durch Reiben glänzend. Kersten berechnet daraus die Formel $FS^3 + 3Aq$. — 3) Kieselsinter vom Geyser: Kieselerde 94,01, Thonerde 1,70, Wasser 4,10. — 4) Alumocalcit (Breith.), ein weifses, erdiges Mineral von Milchschachen bei Eibenstock, besteht aus: 86,60 Kieselerde, 6,25 Kalkerde, 2,23 Thonerde, 4 Wasser. Es ist für eine Art Opal gehalten worden. — 5) Kollyrit von Weifsenfels besteht aus 23,3 Kieselerde, 42,8 Thonerde, 34,7 Wasser. Kersten berechnet dafür die Formel $\dddot{A}l^3 \dddot{S}i^2 + 5\dot{H}$. Diese Wasserquantität ist nicht wahrscheinlich. — 6) Talksteinmark von Rochlitz, besteht aus 37,62 Kieselerde, 60,50 Thonerde, 0,82 Talkerde, 0,63 Manganoxyd; es ist also $\dddot{A}l^3 \dddot{S}i^2$ oder das vorhergehende in wasserfreiem Zustand. — 7) Pinguit von Wolkenstein, eine grüne, zusammenhängende, fett anzufühlende Masse, bestand aus 36,900 Kieselerde, 29,500 Eisenoxyd, 6,100 Eisenoxydul, 1,800 Thonerde, 0,450 Talkerde, 0,148 Manganoxyd, 25,100 Wasser. Kersten berechnet

Fetter Bolus. Kieselsinter. Alumocalcit. Kollyrit. Talksteinmark. Pinguit.

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 1.

dafür eine Formel, die ich hier nicht anführe, weil sie verrechnet ist. Die Analyse nähert sich der Formel:

$$\left.\begin{matrix} Fe \\ A \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + 2 Aq.$$

8) Pelokomit (Jahresb. 1833, p. 172.) ergab sich als ein Gemenge von Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und Kieselerde, enthielt aber weder Phosphorsäure, noch sonst eine Mineralsäure.

Hypochlorit.

Schüler *) hat eine Grüneisenerde von Schneeberg analysirt, der er den Namen Hypochlorit gibt. Sie besteht aus 50,24 Kieselerde, 14,65 Thonerde, 13,03 Wismuthoxyd, 10,54 Eisenoxydul, 9,62 Phosphorsäure und Spuren von Mangan.

Kieselsaures Kupferoxyd.

Berthier **) hat drei Kieselmalachite analysirt. Zwei davon hatten dieselbe Zusammensetzung, wie der von v. Kobell analysirte (Jahresb. 1832, p. 206.), nämlich $CS^2 + 2 Aq$. Der eine davon war von Canaveille in den östlichen Pyrenäen, der andere dagegen, wie der von v. Kobell untersuchte, aus Sibirien. Der dritte war von N. Jersey in der Nähe von Sommerville. Er war dem ersteren ähnlich, war aber viel dichter und härter, und rein grün. Er bestand aus 37,4 Kupferoxyd, 28,9 Thonerde, 33,7 Wasser, $= Cu S^2 + 4 Aq$. Da der Dioptas, nach Hefs, nur 1 Atom Wasser enthält, so haben wir nun ein und dasselbe Silicat mit 1, 2 und 4 Atomen Wasser verbunden.

Titaneisen.

v. Kobell ***) hat verschiedene Arten Titaneisen untersucht. Für das von Egersund fand er

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 41.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 395.

***) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. IV. 59 u. 425.

dieselbe Formel, wie Mosander (Jahresb. 1831, p. 176.), nämlich $\dot{Fe}\ddot{Ti}$ gemengt mit $\overline{Fe}$. Allein er glaubt, dafs in diesen ungleich zusammengesetzten Titaneisenarten das Eisenoxyd mit dem titansauren Eisenoxydul in bestimmten Proportionen chemisch verbunden sei, wogegen jedoch eins der drei von ihm angeführten Beispiele so widerstreitend ist, dafs er eine mechanische Einmengung von titansaurem Eisenoxydul annehmen mufste. Das Titaneisen von Gastein, wiewohl von derselben Krystallform, wie die gewöhnlichen Arten, und also isomorph mit Eisenoxyd, fand er aus 59,00 Titansäure, 36,00 Eisenoxydul, 4,25 Eisenoxyd und 1,65 Manganoxydul zusammengesetzt, was die Formel $f\,Ti^3$ oder $\dot{Fe}^2\ddot{Ti}^3$ gibt. Daraus schliefst er, dafs es für die Isomorphie von Eisenoxyd und Titaneisen einen anderen Grund geben müsse, als den von Mosander angegebenen, nämlich den, dafs beide Körper aus 2 Atomen Radical und 3 At. Sauerstoff bestehen. Indessen möchte doch dem Stimmrecht der Krystallform nun immer mehr Aufmerksamkeit zu schenken sein, als v. Kobell zuzugeben scheint. Man thut wohl, Ausnahmen zu sammeln, nur mufs man nicht sogleich Schlüsse darauf bauen; oft werden sie durch Erfahrungen auf andere Weise erklärbar, als man im ersten Augenblick vermuthete. v. Kobell nennt das Titaneisen von Gastein Kibdelophan (von κιβδηλος, zweideutig, und φαινομαι).

Zinkbleispath.

Kersten *) hat ein Mineral von Monte Poni, unfern Iglesias in Sardinien analysirt, welches in sehr kleinen Krystallen krystallisirt ist. Es ist farblos und besteht aus 92,10 kohlensaurem Bleioxyd und 7,02 kohlensaurem Zinkoxyd.

Graf

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. V. 365.

Blaues arseniksaures Kupferoxyd.

Graf Trolle Wachtmeister *) hat das hellblaue krystallisirte arseniksaure Kupferoxyd aus Cornwall analysirt. Seine Zusammensetzung ist in der That eine verwickelte Aufgabe. Es enthält 20,79 Arseniksäure, 3,61 Phosphorsäure, 35,19 Kupferoxyd, 8,03 Thonerde, 3,41 Eisenoxyd, 4,04 Kieselerde, wahrscheinlich von der Gangart, 2,95 Gangart, vor der Analyse nicht abscheidbár. Nachdem er die verschiedenen Ansichten, nach denen man sich diese Bestandtheile zusammengepaart denken kann, durchgegangen hat, nimmt Trolle Wachtmeister als die wahrscheinlichste folgende an: $2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{Al}}\dot{\bar{H}}^3 + 3\dot{Cu}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{As}}\dot{\bar{H}}^8$, worin eine kleine Menge Kupferoxyd von Eisenoxydul, und ein kleiner Theil Arseniksäure von Phosphorsäure ersetzt ist.

Hyacinthrothes Uranpecherz.

Bei Johann-Georgenstadt ist ein ganz unkrystallinisches, hyacinthrothes uranhaltiges Mineral, nicht unähnlich den dunkelfarbigen Arten von Bernstein, vorgekommen. Beim Glühen wird es braun, nicht grün. Es ist, unter dem Namen eines hyacinthrothen Uranpecherzes, von Kersten **) analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus 72,00 Uranoxyd, 6,00 Kalkerde, 2,30 Phosphorsäure, 14,75 Wasser, 4,26 Kieselerde, und Spuren von Mangan, Flufssäure und Arseniksäure. In Folge eines Rechenfehlers leitet daraus Kersten eine Formel ab, nach welcher das Mineral aus $\dot{Ca}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}\dot{\bar{H}}^9$ bestehen würde. Offenbar ist der Sauerstoffgehalt des Wassers fast eben so grofs, wie der des Uranoxyds und der Kalkerde zusammengenommen, und wenn die Analyse richtig ist, so besteht das Mineral aus einem Gemenge eines Doppelphosphats und eines

*) K. V. Acad. Handl. för 1832. p. 80.
**) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 18.

Doppelbisilicats der Basis $\dot{C}a\dddot{U}$, beide in wasserhaltigem Zustand und in relativen Sättigungsverhältnissen, die durch die Analyse nur in so weit näher bestimmt werden können, als dafs sie basisch sind.

Salpetersaures Natron.

Das natürliche salpetersaure Natron, von dem ich im Jahresbericht 1823, p. 102., anführte, dafs es in grofser Menge in Südamerika vorkomme, ist erst neuerlich in den europäischen Handel gekommen und wird namentlich zur Fabrication der Salpetersäure verwendet. Seine Anwendung hat in Frankreich angefangen Besorgnisse zu erregen, da man auf den dabei erhaltenen Rückstand von schwefelsaurem Natron nicht mehr als auf ein Nebenproduct für die Verwendung der Alaunfabrikanten rechnen kann, wie es mit dem bei Anwendung von gewöhnlichem Salpeter erhaltenen schwefelsauren Kali der Fall ist. Le Canu *) hat das natürliche salpetersaure Natron analysirt und darin 96,698 salpetersaures Natron, 1,302 Chlornatrium, 2,00 Wasser und Spuren von schwefelsaurem Alkali und einem Kalksalz gefunden.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Berthier **) hat ein aus Mexico stammendes schwefelsaures Kupferoxyd, von körniger, matter, fast erdiger Beschaffenheit und hellgrüner Farbe, analysirt. Es bestand aus 66,2 Kupferoxyd, 16,6 Schwefelsäure und 17,2 Wasser, woraus er die Formel $Cu^4\dddot{S}+4Aq$ berechnet.

Flufsspath.

Kersten ***) hat im Flufsspath Chlor gefunden. Die Versuche wurden mit Flufsspath von Marienberg und Freiberg angestellt.

---

*) Journ. de Pharm. XVIII. 102.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 360.

***) Poggend. Annalen, XXVI. 496.

In einem braunen, kohleartigen Mineral, welches zu Idria mit dem Quecksilbererz, jedoch nur selten, vorkommt, hat Dumas *) eine eigenthümliche Substanz, von ihm Idrialin genannt, entdeckt, die zu der Klasse der Bergtalge, dem Scheererit und Hatchetin, zu gehören scheint. Das Mineral zeigt das characteristische Verhalten, dafs es beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt, und ein Sublimat von feinen, glänzenden Krystallen gibt. — Das Idrialin läfst sich am besten mit kochendem Terpenthinöl ausziehen, bei dessen Erkaltung es herauskrystallisirt. Auch sublimirte es Dumas ab, auf die Weise, dafs er das Fossil in einem Strom von Kohlensäuregas erhitzte, wobei die Idrialindämpfe vom Gase weggeführt und in dem kälteren Theil des Apparats condensirt wurden, aber verunreinigt durch Quecksilber, wovon es durch Auflösung in kochendem Terpenthinöl und Krystallisiren gereinigt wurde. Das Idrialin ist so schwer schmelzbar, dafs es dabei leicht zersetzt zu werden anfängt, und es läfst sich nicht sublimiren, ohne dafs dabei wenigstens $\frac{9}{10}$ zersetzt werden, sowohl in Kohlensäuregas als im luftleeren Raum. Es gibt dabei kein Wasser, und weder Brandharz noch Brandöl. Was daraus eigentlich wird, gibt Dumas nicht an. In Wasser ist es unlöslich, und fast unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Sein einziges Lösungsmittel ist kochendes Terpenthinöl, woraus es sich beim Erkalten wieder vollständig abscheidet. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Nach einer mit 0,173 Grm. angestellten Analyse besteht das Idrialin aus 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was C^3H^2 gibt.

Idrialin.

*) Annal. de Ch. et de Ph. L. 193.

Wasser.

Boussingault *) hat das saure Wasser analysirt, welches aus dem Vulcan Puracé in den Cordilleren entspringt und einen kleinen Bach, den Rio vinagre, bildet. Nach einem unterirdischen Lauf kommt er bei dem Dorfe Puracé hervor, bildet bei Chorrera de San Antonio einen 300 Fuſs hohen, prächtigen Wasserfall, und ergieſst sich, einige Meilen weiter, in den Cauca. Vorher nimmt er den Bach Anambio auf und erhält dann den Namen Pasambio. Man glaubte, dieses Wasser enthalte freie Schwefelsäure, allein nach **Boussingault**'s Analyse enthalten 1000 Theile davon:

Schwefelsaure Thonerde	1,31
Schwefelsaure Kalkerde	0,31
Chlornatrium	0,22
Freie Salzsäure	0,81
Kieselerde	0,81.

Die Zusammenpaarung der Bestandtheile ist hier gewiſs nicht richtig gemacht, denn das Wasser muſs so viel Natron-Alaun enthalten, als sich aus dem Natrium im Kochsalz bilden kann, und statt dessen Chloraluminium.

Arsenik in Grubenwasser.

Das Wasser, welches aus dem Stollen bei Reichenstein in Schlesien ausflieſst, wo bekanntlich Arsenikeisen für die Gewinnung von weiſsem Arsenik gebrochen wird (vergl. p. 159.), enthält, nach einer Untersuchung von **Fischer** in Breslau, Arsenik **). Es soll als arseniksaures Salz darin enthalten sein und ist schwer zu entdecken; durch Schwefelwasserstoff soll es nicht angezeigt werden. Er verdampfte das Wasser zur Trockne, löste den Rückstand in

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 107.

) **Poggend. Annalen, XXVI. 554.

ein wenig Salzsäure auf, und übersättigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas; erst nach einigen Stunden fing sie an sich zu trüben, was langsam zunahm. Nach 6 Tagen wurde der Niederschlag gesammelt, in Ammoniak gelöst, und zu dieser Lösung salpetersaures Silber getropft, wodurch sich Schwefelsilber und Arseniksäure bildeten, welche letztere in der Lösung blieb, und beim Sättigen des Ammoniaks mit Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Als dieser Niederschlag mit Kochsalz geschmolzen, und dann in einer Glasröhre mit Kohlenpulver erhitzt wurde, gab er Arsenik *). Nach Fischer's Berechnung betrug es jedoch nicht mehr als 1 Theil in 160,000 bis 600,000 Th. Wasser, verschieden in verschiedenen Proben. Nach Fischer's Meinung enthält das Wasser arseniksauren Kalk aufgelöst.

Neue Bestandtheile in Mineralwasser.

Bei einer Untersuchung des Wassers der Porla-Quelle in Ostgothland, die ich im Sommer 1832 anstellte, habe ich darin Substanzen gefunden, die man im Allgemeinen nicht zu den Bestandtheilen von Quellwasser rechnet, nämlich Ammoniak und zwei electronegative Körper organischen Ursprungs, die im Wasser mit Natron und Ammoniak gesättigt enthalten sind. Diese electronegativen Körper, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure genannt habe, werde

---

*) Man mufs diese Methode nicht für besser als die bekannten halten. Man erhält auf diese Art arseniksaures Silber; der Niederschlag mit dem Silbersalz ist basisches arsenikschwefliges Schwefelsilber, und nimmt einen grofsen Theil des aufgelösten Arseniks mit. Bei einer gerichtlich-medicinischen Probe, wo die Menge des Arseniks gering, und eine erneuerte Probe nicht möglich ist, ist diese Methode nicht anwendbar.

ich in der Pflanzenchemie, bei den Zerstörungsproducten der Pflanzenstoffe, anführen. Sie enthalten Stickstoff in ihrer Zusammensetzung, und da das Porla-Wasser vom Boden der Quelle aus beständig ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas abgibt, so schien es mir möglich, dafs der Stickstoff vielleicht von der freiwilligen Zersetzung dieser electronegativen Körper herrühre, denn ich hatte gefunden, dafs Porla-Wasser, welches mehrere Jahre lang in Glasflaschen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt gestanden hatte, zuletzt seinen Gehalt an aufgelösten organischen Stoffen verlor. Diefs aber gab zur Vermuthung Anlafs, dafs bei ihrer Zersetzung auch Ammoniak entstehen könne, so dafs aus dieser Ursache das Porla-Wasser Ammoniak enthalten werde. Ich destillirte daher bestimmte Quantitäten davon, versetzte das Destillat mit Salzsäure und dampfte im Wasserbade ab, wobei Salmiak zurückblieb. Dieses Ammoniak ist im Wasser theils als quellsaures, theils als kohlensaures enthalten. Bei der Destillation des Wassers verbindet sich eine Portion Kalkerde mit Quellsäure, und gibt ihre Kohlensäure an Ammoniak ab, welches damit verdunstet. Da die Porla-Quelle sehr viel Wasser gibt, und ihre unveränderliche Temperatur anzeigt, dafs ihr Wasser aus grofser Tiefe kommt, so kann man wohl vermuthen, dafs in unseren Quellwassern Ammoniak ein nicht so seltener Bestandtheil sei, wiewohl wir es nicht früher bemerkt haben, dafs es beim Abdampfen vom kohlensauren Kalk ausgetrieben wird, oder sich verflüchtigt, wenn es als kohlensaures vorhanden ist.

Das Porla-Wasser enthält in 100,000 Theilen:

Chlorkalium	0,3398
Chlornatrium	0,7937
Natron, verbunden mit Quellsäure	0,6413
Ammoniak, verb. theils mit Quellsäure, theils mit Kohlensäure	0,8608
Zweifach kohlens. Kalkerde	9,0578
— — Talkerde	1,9103
— — Manganoxydul	0,0307
— — Eisenoxydul	6,6109
Phosphorsaure Thonerde	0,0110
Kieselerde	3,8960
Quellsäuren	5,2535
	29,4058.

Bei diesem Resultat bieten sich einige Verhältnisse in Betreff der rein unorganischen Bestandtheile dar, die bemerkt zu werden verdienen. So sind z. B. ungefähr gleiche Atommengen der alkalischen Metalle, Kalium und Natrium, mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden. Der Sauerstoff der Kalkerde beträgt das $1\frac{1}{2}$fache vom Sauerstoff des Eisenoxyduls. Der Sauerstoff der Kieselerde ist 2 Mal so grofs, wie der der Kalkerde. Der Sauerstoff des Natrons ist $\frac{1}{6}$ von dem der Kalkerde, oder $\frac{1}{4}$ von dem des Eisenoxyduls. — Umstände, welche anzeigen, dafs die unorganischen Bestandtheile des Wassers von der Zersetzung proportionirt zusammengesetzter Verbindungen herrühren. — Der beim Zutritt der Luft aus dem Wasser niederfallende Ocker ist basisches quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd, welches Salz auch in den natürlichen Ockern, z. B. den Sumpferzen, in gröfserer oder geringerer Menge enthalten ist. Das Gas, welches beständig von dem Boden der Quelle aufsprudelt (porlar), was zur Benennung

der Quelle Anlafs gab, besteht aus 6 Th. Stickgas und 1 Th. Kohlensäuregas. Bei Untersuchung des nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibenden Stickgases auf einen Gehalt an brennbarem, kohlenhaltigem Gas, ergab es sich, dafs es, mit mehr Knallluft gemengt, als sich bei eudiometrischen Proben mit atmosphärischer Luft relativ zum Stickgas-Volumen bildet, die Entzündung des Gemisches durch den electrischen Funken verhinderte, und dafs weit mehr Knallluft zugemischt werden mufste, ehe die Entzündung eintrat. Es gab dann eine Spur von gebildetem Kohlensäuregas, aber so gering, dafs dabei keine bestimmte Volum-Verminderung entstand.

Pflanzenchemie.

Zusammensetzung der organischen Atome.

Die Arbeiten, welche seit meinem letzten Jahresbericht bekannt geworden sind, haben unsere Kenntnisse in der organischen Chemie bedeutend erweitert, haben namentlich unsere Ansichten von der Zusammensetzung organischer Körper einen Schritt näher zum Ziele geführt. Ein schwieriger Punkt zu entscheiden indessen bleibt noch, welche Verbindungen in der organischen Natur als zusammengesetzte Atome erster Ordnung angesehen werden müssen. Die Meinungen darüber sind getheilt gewesen. In der organischen Natur ist der Sauerstoff so gewöhnlich ein Bestandtheil von dem, was wir als zusammengesetzte Atome erster Ordnung ansehen, daſs die Fälle, wo wir dieſs nicht so antreffen, als Ausnahmen betrachtet werden können. Da wir zur Richtschnur unseres Urtheils in diesem höheren Theil der Wissenschaft nichts anderes haben, als die Verhaltungsweisen und die Naturgesetze, welche uns die Erfahrung an die Hand gibt, so sind auch die Vergleichungen auf verschiedene Weise angestellt. Die beiden entgegengesetzten Kräfte, welche die chemischen Verbindungen zu bestimmen scheinen, haben bei den Ansichten über die organische Zusammensetzung veranlaſst, die binären Vertheilungen aufzustellen, demgemäſs man die zusammengesetzteren, ternären oder quaternären Atome als gebildet aus binären oder einem binären und einem einfachen ansieht. Der Vorstellungen in dieser Beziehung gibt es fast eben so viele als Personen, welche hierüber eine Meinung geäuſsert haben. Dieſs ist ganz natürlich.

Um mich hier mit gröfserer Leichtigkeit ausdrükken zu können, werde ich in dem Folgenden zwei Arten von Formeln für die Zusammensetzung organischer Körper gebrauchen. Die einen werde ich *empirische* nennen; sie folgen unmittelbar aus einer richtigen Analyse, und sind unveränderlich. Die anderen aber will ich *rationelle* nennen, weil sie bezwecken, einen Begriff zu geben von den beiden electrochemisch entgegengesetzten Körpern, aus denen man das Atom für gebildet ansieht, d. h. bezwekken, dessen electrochemische Theilung zu zeigen. Die empirische Formel für den Alkohol ist C^2H^6O. Die rationelle variirt nach der Ansicht, ist z. B. $C^2H^4 + \dot{H}$ oder $CH^3 + O$. Zu bestimmen aber, welche von diesen die wahre rationelle sei, ist ein schwieriges Problem. Nur so viel läfst sich sagen, dafs die rationelle Formel nicht mehr als zwei Glieder haben könne. Aber diese können ganz verschieden angenommen werden.

Wählen wir zum Beispiel einen unorganischen Körper, das *selensaure Zinnoxydul.* Die empirische Formel für dasselbe würde sein $SnSeO^4$. Nach rationeller Formel sehen wir es an als zusammengesetzt aus: $\dot{S}n + \dddot{S}e$. Der Grund hiervon ist, dafs es sich aus diesen beiden Verbindungen zusammensetzen läfst, und dafs, wenn ein Alkali hinzugesetzt wird, sich Zinnoxydul abscheidet und selensaures Alkali entsteht. Prüfen wir aber diesen Grund näher, so finden wir bald, dafs es ähnliche und eben so gültige Gründe gibt für andere Ansichten, die nicht minder wahrscheinlich sind. Wenn wasserhaltige Selensäure mit Zinnspänen digerirt wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält selensaures Zinnoxydul. Hier hat sich also metallisches Zinn mit einem Körper verbunden, welcher nicht mehr Selen-

säure, sondern $Se + 4O$ ist, und aus dessen Verbindung mit Wasserstoff wird dieser vom Zinn ausgetrieben, so wie seinerseits das Zinn aus derselben Verbindung durch Zink gefällt. Wir können also eben so gut die rationelle Formel $Sn + \overset{....}{Se}$ aufstellen. Dagegen läfst sich nicht einwenden, dafs $\overset{....}{Se}$ nicht gefunden werde, denn $\dddot{Se}$ findet sich eben so wenig, und doch wird es in der ersten Formel angenommen. Setzen wir ferner das selensaure Zinnoxydul, bei einer zur Zersetzung hinreichenden Temperatur, der Einwirkung des Wasserstoffs oder der Kohle aus, so erhalten wir Selenzinn und der Sauerstoff geht fort, gleichsam als wenn diefs Selenzinn mit Sauerstoff zu selensaurem Zinn verbunden gewesen wäre. Man kann also noch eine dritte rationelle Formel aufstellen, die: $Sn\,Se + 4O$, nach welcher das Salz ein Oxyd eines zusammengesetzten Radicals sein würde. Dieser kann noch eine vierte Ansicht hinzugefügt werden, daraus entnommen, dafs Schwefel das Selen abscheidet und das Salz in ein schwefelsaures verwandelt; endlich noch eine fünfte, welcher die rationelle Formel $\ddot{Sn} + \ddot{Se}$, d. h. die für basisch selenigsaures Zinnoxyd entspricht. Welche dieser Ansichten ist nun die richtigere? Oder sind sie alle gleich richtig? Die Antwort auf diese Fragen schliefst eine grofse Schwierigkeit ein. Geht man von atomistischen Vorstellungen aus, und sucht sich einen Begriff von der mechanischen Construction zusammengesetzter Atome zu machen, so findet man leicht, dafs, wenn die relative Lage der drei Elementar-Atome in allen Fällen in dem zusammengesetzten Atome unveränderlich bliebe, alle diese Ansichten gleich richtig wären. Jedoch kann diefs nicht so sein. Denn wenn es möglich wäre zu erfahren,

wie die Atome unter einander zusammengelegt sind, und diefs hernach durch eine artificielle Construction von gröfseren Atomrepräsentanten anschaulich gemacht werden könnte, so würde es wahrscheinlich für Jeden auf den ersten Anblick klar werden, dafs die beiden ersten Ansichten gleich richtig sind, dafs es ganz gleichgültig ist, welche von ihnen man vorzugsweise zur Versinnlichung der Zusammensetzungsverhältnisse wählt, wenn man nur immer dieselbe wählt. Seitdem aber durch die Erfahrung bekannt ist, dafs dieselbe Anzahl einfacher Atome auf verschiedene Weise zusammengelegt werden kann, und daraus Körper von verschiedenen Eigenschaften entspringen, dafs derselbe Verein von Elementar-Atomen oft unter dem Einflufs gegebener Umstände seine einfachen Atome, unter Wärmeentwickelung und Entstehung eines ganz neuen Körpers, auf andere Weise anordnet, so sieht man deutlich ein, dafs wenn auch *gewisse* Vorstellungen von der Zusammensetzung sich als gleich richtig betrachten lassen, sie doch nicht *alle* richtig sein können, wie denn in Bezug auf die zuletzt angeführten Formeln Keiner erwarten wird, durch Anwendung von Alkali selensaures Kali und Zinnoxydul zu erhalten, sondern selenigsaures Kali und Zinnoxyd, wie es auch wirklich der Fall ist. Die Ursache hiervon mufs natürlicherweise in der ungleichen relativen Lage liegen, welche die Elementar-Atome im letzten Falle in dem zusammengesetzten Atome einnehmen, und welche durch die rationelle Formel $\ddot{Sn}\ddot{Se}$ ausgedrückt wird.

Da diese Schwierigkeiten sich schon bei Betrachtung unorganischer Zusammensetzungen zeigen, so darf man sich nicht wundern, dieselben Schwierigkeiten in noch gröfserem Maafse beim Studium der organischen Verbindungsweisen anzutreffen.

Eine von sehr Vielen versuchte Vorstellung von der Zusammensetzung ternärer Oxyde ist die, sich dieselben, gleich der gewöhnlichen Ansicht von den unorganischen Salzen, als bestehend aus zwei Oxyden zu denken, einem von Kohle und einem von Wasserstoff, welche noch nicht für sich dargestellt werden konnten. Bei dieser Vorstellungsweise ist man durch nichts gebunden; man vertheilt den Sauerstoff nach Belieben. Allein diese Ansicht hat nichts Lockendes, nichts Erklärendes; sie wird von verschiedenen Individuen verschieden aufgestellt, ist so zu sagen eine reine Fiction, für welche sich kein anderer Grund finden läſst, als daſs die zusammengesetzten Körper nach der electro-chemischen Theorie als binär theilbar angesehen werden müssen.

Andere lassen dagegen die Kohle vereinigt sein mit Wasser, wie z. B. **Prout** gesucht hat die Zusammensetzung der als Nahrungsmittel dienenden Pflanzenstoffe so darzustellen. Noch andere lassen Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyde verbunden sein mit Wasser oder einem Wasserstoffoxyd, z. B. **Herrmann** *) und **Dumas** **).

---

*) Jahresbericht, No. 11, pag. 210. (**Poggend.** Annalen, Bd. XVIII. pag. 368.), **Herrmann's** Ansichten ähneln diejenigen, welche **Gusserow** in einer besonderen Schrift: „**Die Chemie des Organismus**, Berlin 1832.“ aufgestellt hat, nur mit dem Unterschiede, daſs, wenn **Herrmann's** organische Atome, nach einer besser aufgefaſsten electro-chemischen Ansicht, aus bloſs zwei binären Verbindungen zusammengesetzt sind, sie bei **Gusserow** aus drei bis vier binären Verbindungen bestehen. So z. B. besteht die Essigsäure, nach **Gusserow**, aus $\dot{C}+2\dot{H}+C^3H^4$; die Schleimsäure aus $4\dot{C}+2\dot{H}+2C\overline{H}+2\dot{\overline{H}}$, das Stärkemehl aus $8C\overline{H}+4\dot{\overline{H}}+6\dot{C}+\dot{H}$. Sicher aber kann man sich mit solchen Ansichten die Beschaffenheit der organischen Zusammensetzung nicht versinnlichen.

**) Jahresbericht, No. 12., pag. 69.

Endlich will ich der Ansicht gedenken, welche ich in meinem Lehrbuche der Chemie geltend zu machen gesucht habe, die nämlich: dafs die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur betrachtet werden müssen als Oxyde zusammengesetzter Radicale, welche in ihrer Ordnung zusammengesetzt sind aus Kohle und Wasserstoff in verschiedenen Verhältnissen, oder aus Kohle, Stickstoff und Wasserstoff. In diesem Falle mufs ein aus drei oder vier Elementen zusammengesetzter Körper angesehen werden als electro-chemisch theilbar in einen electro-positiven und einen electro-negativen Bestandtheil, und zwar, wenn Sauerstoff eins der Elemente ist, am wahrscheinlichsten in Sauerstoff und in einen oxydablen zusammengesetzten Körper, welcher in der Verbindung dieselbe Rolle spielt, wie die einfachen Radicale in den unorganischen Oxyden.

Auch die unorganische Natur liefert Beispiele dieser Art, hinsichtlich deren die Meinungen niemals getheilt waren, aus dem Grunde, weil man es für natürlich hielt, auf unorganische Körper Ansichten, aus der unorganischen Natur geschöpft, anzuwenden. Ich meine hier die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure, welche wir niemals anstanden die eine als $\overline{C}\overline{N} + O$ oder $\overline{C}y$, die andere als $\overline{C}\overline{N} + \overline{H}$ oder $\overline{C}y\overline{H}$ zu betrachten, analog den Wasserstoffsäuren der Salzbilder.

Diesem gemäfs wird es ganz natürlich scheinen, dafs, wenn Kohle mit Sauerstoff oder mit einem anderen Körper als Stickstoff zu einem Oxyd oder einer Säure vereinigt gefunden wird, man nicht zu veränderten Ansichten über die innere Beschaffenheit der Zusammensetzung übergehe, und dafs man für Verbindungen von Kohle und Wasserstoff mit Sauer-

stoff dieselbe Vorstellungsweise behalten müsse, wie für Verbindungen von Kohle und Stickstoff mit Sauerstoff. Setzen wir die Forschung noch weiter fort, so wird das zusammengesetzte Radical ebenfalls der Gegenstand einer electro-chemischen Theilung; es erhält sein positives und sein negatives Element, und wenn das Radical aus drei Elementen besteht, muſs es darin auf gleiche Weise ein + und einen — negativen Bestandtheil geben. Es würde indessen für jetzt ganz zwecklos sein, die Beschaffenheit dieser Theilung zu erörtern, da unsere Kenntniſs und Erfahrungen dazu noch nicht reif genug sind.

Es ist in diesem Fall eben so schwer, eine Ansicht zu beweisen, als eine andere zu widerlegen, da hier alles auf ein, von der Individualität abhängiges, gröſseres oder geringeres Vermögen, durch Vermuthung sich der Wahrheit zu nähern, ankommt, und man möglicherweise wohl auf diesem Wege die Wahrheit erreichen kann, ohne aber weder selbst von der Erreichung überzeugt zu sein, noch andere davon überzeugen zu können.

Indeſs, da ich hier einer Ansicht den Vorzug eingeräumt habe, welche mir die wahrscheinlichere zu sein *scheint*, so halte ich es für meine Schuldigkeit, den von Dumas in seiner Abhandlung über die Aetherarten angeregten Ideen Gerechtigkeit widerfahren zu lassen. Diesen gemäſs würde das Weinöl oder die Verbindung C^4H^4, für welche ich im letzten Jahresberichte, p. 303., den Namen Aetherin vorschlug, eine mit Wasser oder mit Säuren vereinbarliche Salzbasis sein, der Aether wäre ihr erstes, der Alkohol ihr zweites Hydrat, und die Aetherarten, welche Säuren enthalten, wären Salze derselben. Diese Weise, die Verbindungen zu betrach-

ten, gibt so einfache Ansichten über eine Menge Erscheinungen, und scheint der gewöhnlichen Verbindungsweise der Basen in so vielen Fällen zu folgen, daſs sie gewiſs alle die Aufmerksamkeit verdient, welche sie gefunden hat. Nimmt man z. B. die Buchstaben Ae als Bezeichnung für das Aetherin $= C^4 \bar{H}^4$, so erhält man folgende höchst einfache Formeln *):

$Ae\dot{\bar{H}}$ = Aether	$Ae\dddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$ = Salpeteräther
$Ae\dot{\bar{H}}^2$ = Alkohol	$Ae\dddot{\bar{C}} + \dot{\bar{H}}$ = Oxaläther
$Ae\bar{H}Cl$ = Salzsäureäther	$Ae\ddot{S}^2 + 2\dot{\bar{H}}$ = Weinschwefelsäure

u. s. w.

Indeſs ist die Einfachheit dieser Relationen kein Beweis ihrer Richtigkeit, da es andere eben so einfache geben könnte. Bereits im Jahresberichte für 1829 (No. 8., p. 292.) führte ich die Gründe an, welche mich veranlaſsten, Dumas's Ansicht in diesem Felde nicht zu theilen, obgleich mich dieſs nicht abhielt, mehrmals zu versuchen, sie als eine bequeme Vorstellungsweise anzuwenden. Ich werde nun die später hinzugekommenen Gründe anführen, welche mich bestimmten, diese Ansicht nicht für die richtige anzusehen.

Im

*) In einem Briefe an die HH. Liebig und Wöhler, welchem der erstere die Ehre erzeigte, in die von ihm, gemeinschaftlich mit den HH. Geiger und Brandes redigirten Annalen der Pharmacie, Bd. III. pag. 282., einzurücken, habe ich einen auf dieses Princip gegründeten Vorschlag zu rationellen Formeln für mehre Verbindungen aufgestellt (vergl. Poggend. Annalen, Bd. XXVI. pag. 484.). Ich muſs hier aber wiederholen, was ich schon dort erwähnte, daſs jene Formeln nicht eher für richtige Ausdrücke gehalten werden können, als bis dieſs strenge bewiesen ist, und sie sind nicht bestimmt zu zeigen, ich hätte die Ueberzeugung, daſs sie das richtige Schema der Zusammensetzung enthielten, d. h. die wahren rationellen Formeln wären.

Im letzten Jahresberichte, p. 285., erwähnte ich einer Analyse der Weinschwefelsäure von Liebig und Wöhler *), durch welche diese ausgezeichneten Chemiker bewiesen, dafs die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure sich als eine Verbindung von gleich viel Atomen Schwefelsäure und Alkohol ansehen lasse, dafs das Atom dieser Säure vermuthlich aus 2 At. Alkohol und 2 At. Schwefelsäure bestehe und mit einem Atome einer Salzbase, die 1 Atom Sauerstoff enthält, ein neutrales Salz liefere, wiewohl die Schwefelsäure in ihrem gewöhnlichen Zustande ein zweifach schwefelsaures Salz damit geben würde.

Neuerlich hat Pelouze auf gleiche Weise gezeigt, dafs die lange bekannte Weinphosphorsäure aus einem Atom Phosphorsäure und zwei Atomen Alkohol besteht, und dafs hier die ganze Quantität der Säure sich mit einer anderen Basis vereinigt, ohne dafs Alkohol entweicht, den sie also bei einer Temperatur zurückhält, bei welcher sie ihr Krystallwasser vollkommen fahren läfst. Dieser Umstand erlaubt hier eine sichere Analyse des mit dem (phosphorsauren) Salze verbundenen brennbaren Körpers, so dafs dessen Zusammensetzung mit gröfserer Zuverlässigkeit als bei der Weinschwefelsäure bestimmt werden kann.

Aus diesen Resultaten entspringt nun die Frage: Sind diese Verbindungen zusammengesetzt aus Säure, Aetherin und Wasser, und ist letzteres als Krystallwasser darin vorhanden, nämlich zu 2 Atomen gegen 1 At. Aetherin, so dafs erst durch Addition der Bestandtheile die Zusammensetzung des Alkohols erhalten wird?

*) Poggend. Annalen, XXII. 486.

Diese Frage scheint mit *Nein* beantwortet werden zu müssen, weil das Wasser weder zu beiden Atomen noch zu 1 Atom aus der Säure oder deren Salzen abgeschieden werden kann, und es folglich der Verbindung eben so wesentlich angehört, wie z. B. den Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren das eine Atom Wasser.

Die bestimmteste Antwort darauf gibt aber eine andere, von Magnus *) angestellte Untersuchung, welcher fand, daſs, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Alkohol vereinigt wird, eine andere Weinschwefelsäure von ganz verschiedenen Eigenschaften, aus 1 At. Aether und 2 At. Schwefelsäure zusammengesetzt, entsteht, welche, wie die gewöhnliche Weinschwefelsäure, mit einem Atom Basis, das 1 At. Sauerstoff enthält, ein neutrales, aber von dem entsprechenden weinschwefelsauren sehr verschiedenes Salz liefert.

Der Unterschied in der Zusammensetzung beider Säuren liegt darin, daſs die eine ein Atom Wasser mehr enthält als die andere; übrigens aber ist das Verhältniſs der Schwefelsäure zum Aetherin in beiden Säuren gleich. Es ist also klar, daſs dieses Atom Wasser, das sich in dem einen Salze mehr mit dem schwefelsauren Aetherin verbunden findet, darin nicht als Krystallwasser, sondern unter einer ganz anderen Form enthalten ist, und diese andere Form kann dann nichts anderes sein als eine Form von Aether. Daraus folgt aber ungezwungen, daſs Alkohol und Aether nicht Hydrate einer und derselben Basis sind, obgleich ihre Zusammensetzung so vorgestellt werden kann. Wenn dem aber nicht so ist, so können auch die rationellen Formeln $Ae + \dot{H}$ und

---

*) Poggend. Annalen, XXVII. 367.

$Ae + 2\dot{H}$ nicht richtig sein, und Alkohol und Aether fallen, nach den zuvor erwähnten Ansichten, in die Natur der Oxyde von zusammengesetztem Radical, und müssen repräsentirt werden, der Alkohol durch $CH^3 + O$, und der Aether durch $C^2 H^5 + O$. Im ersten Fall ist das Alkohol-Atom halb so leicht, als wir es vorbin als AeH^2 annahmen. Das Radical des Alkohols wäre also CH^3, und das des Aethers $C^2 H^5$.

Wir haben Liebig zwei Untersuchungen zu danken, welche beitragen, die eben angeführten Ansichten von der Zusammensetzung des Aethers vollständiger zu entwickeln. Liebig hat nämlich den Holzgeist analysirt *), und für ihn die Zusammensetzung: ein Atom Aether und zwei Atome Sauerstoff gefunden, welche sich auf die rationelle Formel $C^2 H^6 + O$ reduciren läfst. Diefs will sagen: Wenn der Aether eine Verbindung von einem Atom Sauerstoff mit einem Doppelatome Radical ist, so enthält der Holzgeist ein Atom Sauerstoff mit einem einfachen Atome desselben Radicals, demgemäfs die beiden Körper sich zu einander verhalten, wie das Oxydul des Quecksilbers oder Kupfers zu dem Oxyde dieser Metalle.

Liebig hat ferner die ätherische Flüssigkeit zerlegt **), welche Döbereiner entdeckte, und für identisch mit dem Sauerstoffäther ansah, obgleich sie auf anderem Wege gebildet wird, nämlich durch gemeinschaftliche Einwirkung von schwarzem Platinpulver und atmosphärischer Luft auf Alkoholdämpfe. Liebig hat diese Flüssigkeit *Acetal* genannt, und gefunden, dafs sie ein Atom Essigsäure verbunden

*) Poggend. Annalen, XXVII. 613.

**) A. a. O. pag. 605.

mit drei Atomen Aether enthält. Vergleichen wir nun die bisher bekannten Verbindungen des Aether-Radicals mit einem einfachen unorganischen Radical, und bezeichnen, um den Vergleich übersichtlicher zu machen, das zusammengesetzte Radical $C^2 H^5$ mit Ae, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Oxydul	$\dot{Ae}$	= Aether
Oxyd	$\dot{Ae}$	= Holzgeist
Chlorür	$Ae\,Cl$	= Leichter Salzsäure-Aether
Bromür	$Ae\,Br$	= Bromwasserstoffäther
Nitrit	$\dot{Ae}\,\dddot{N}$	= Salpeter-Aether
Acetat	$\dot{Ae}\,\bar{A}$	= Essigäther
Subacetat	$\dot{Ae}^3\,\bar{A}$	= Acetal.

Hier fehlen das Sulfuret und Seleniet; allein ich prophezeihe deren Entdeckung. Es fehlen außerdem die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen, doch läßt sich voraussagen, daß solche nicht aufgefunden werden.

Uebrigens muß ich hinzusetzen, daß diese Ansichten, wie sehr sie auch für sich zu sprechen scheinen, doch nur als Wahrscheinlichkeiten, die zu ihrer Bestätigung auf eine erweiterte Erfahrung warten, betrachtet werden dürfen.

Das Aetherin oder Weinöl ist, dem Vorhergehenden gemäß, kein Bestandtheil des Alkohols oder Aethers, wiewohl es aus ihnen dargestellt werden kann, und sein Atomgewicht kann nicht aus den Atomgewichten dieser bestimmt werden. Jedoch ist es ein Körper, welcher Verbindungen eingeht, wovon Zeise's Aethersalze, nunmehr richtiger *Aetherinsalze* genannt, einen Beweis abgeben, weil diese Salze alles Krystallwasser, welches sie, gleich anderen Salzen, enthalten, bei 100° C. fahren lassen, und dann die unorganischen Salze, verbunden mit

Aetherin, zurückbleiben *). Hierbei habe ich jedoch eine Berichtigung der im vorigen Jahresberichte gegebenen Formeln zu machen, daſs es nämlich nicht C^2H^4 ist, was mit einem Atom Platinchlorür verbunden ist, sondern bloſs diese halbe Quantität, was die Formel $PtCl + CH^2$ gibt, so daſs es also den Anschein hat, als bestünde das Aetherin bloſs aus 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff.

Zusammengesetzte organ. Atome, die sich wie einfache verhalten. *Benzoyl.*

Eine in diesen wichtigen Theil der organischen Chemie, von einer anderen Seite aber, tief eingreifende Forschung ist von Liebig und Wöhler **) angestellt worden, von denen wir bereits seit mehreren Jahren groſse und unerwartete Entdeckungen aus diesen verborgenen Theilen der Wissenschaft zu empfangen gewohnt sind. Sie haben eine Untersuchung des flüchtigen Bittermandelöls vorgenommen, merkwürdig wegen seiner Eigenschaft, in Berührung mit der Luft Benzoësäure zu bilden, und wegen der eigenthümlichen Verhältnisse bei seiner Entstehung, deren ich im Jahresb. 1832, p. 256., erwähnte. Liebig und Wöhler fanden, daſs sich der Blausäuregehalt des Oels leicht abscheiden läſst, wenn man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Eisenchlorür schüttelt, und das Oel dann von der Masse abdestillirt. Dasselbe wurde dadurch vollkommen frei von Cyanwasserstoffsäure erhalten. Durch nachheriges Destilliren über ungelöschtem Kalk wurde es von Feuchtigkeit befreit. So dargestellt, war es farblos, dünnflüssig, fast von demselben Geruch wie vor der Entfernung der Blausäure, und von brennendem aromatischen Geschmack. Sein spec. Gewicht war 1,043. Sein Kochpunkt lag über +130°. In Dampf-

*) Poggend. Annalen, XXI. 497.
**) Annalen der Pharm. III. 209.

form durch eine glühende Glasröhre geleitet, wird es nicht zersetzt. Aber in Sauerstoffgas, so wie in der Luft, oxydirt es sich, und verwandelt sich in krystallisirte Benzoësäure, ohne daſs sich sonst etwas Anderes bildet oder abscheidet.

Dieses Oel besteht, nach ihrer Analyse, aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	79,44	14	79,56
Wasserstoff . . .	5,75	12	5,56
Sauerstoff . . .	14,80	2	14,88.

Dieſs läſst sich durch die empirische Formel $14C+12H+2O$ ausdrücken; allein dieſs ist kein zusammengesetztes Atom der ersten Ordnung, sondern seine wahre Zusammensetzung ist $(14C+10H+2O)+\dot{H}$, und dieses Wasserstoff-Doppelatom kann mit anderen einfachen Körpern, z. B. Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, auch Cyan, ausgetauscht werden, in welchen Verbindungen sich der aus $14C+10H+2O$ zusammengesetzte Körper ganz so wie ein einfacher Körper verhält. Wenn sich das Bittermandelöl in der Luft oxydirt und zu Benzoësäure krystallisirt, so absorbirt 1 Atom Oel 2 At. Sauerstoff, wovon das eine sich mit dem Doppelatom Wasserstoff zu Wasser, und das andere mit dem zusammengesetzten Körper zu Benzoësäure verbindet, und das Ganze zu wasserhaltiger Benzoësäure, $C^{14}H^{10}O^{3}+\dot{H}$ krystallisirt. Auf die Zusammensetzung der Benzoësäure werde ich weiter unten zurückkommen. — Jener Körper hat indessen noch nicht für sich dargestellt werden können, obgleich er sich von einer Verbindung in die andere übertragen läſst. Um ihn ohne Umschreibung bezeichnen zu können, haben ihn Liebig und Wöhler *Benzoyl* genannt (von ὑλη Stoff), und um ihn leicht in Formeln behandeln zu können, werde ich ihn hier mit $\ddot{B}z$ be-

zeichnen, was also $=C^{14}H^{10}O^{2}$ ist. $\dot{B}z$ ist demnach die rationelle Formel für die Benzoësäure, und $\dot{B}z + H$ für den Benzoylwasserstoff oder das Bittermandelöl.

Wird das Bittermandelöl, ohne Luftzutritt, mit festem Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich benzoësaures Kali. Das Benzoyl oxydirt sich nämlich auf Kosten des Wassers im Hydrat zu Benzoësäure, während sowohl der mit Benzoyl verbundene, als der im Wasser des Hydrats enthaltene Wasserstoff frei werden und gasförmig weggehen. Wird das Bittermandelöl zu einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol gemischt, oder in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol aufgelöst, so bildet sich, auch bei Ausschlufs der Luft, ein benzoësaures Salz, welches, bei Anwendung von Kali, bald in grofsen Krystallblättern zu krystallisiren anfängt. Aus der übrigbleibenden Lösung fällt Wasser einen ölartigen, nicht weiter untersuchten Körper, der aber kein Bittermandelöl ist. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Bittermandelöl in der Kälte unverändert auf. In der Wärme zersetzen sie sich einander.

Chlorbenzoyl.

Wenn man in Benzoylwasserstoff trocknes Chlorgas einleitet, so wird dieses unter Erhitzung absorbirt, und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Das Chlor theilt sich dabei zwischen das Benzoyl und den Wasserstoff. Die Chlorwasserstoffsäure geht gasförmig weg, und es bleibt das Chlorbenzoyl zurück, gelb gefärbt von überschüssig aufgelöstem Chlorgas, welches sich durch Erhitzen austreiben läfst, ohne dafs dieses freie Chlor dabei einen zersetzenden Einflufs ausübt. — Das Chlorbenzoyl ist ein farbloses Liquidum, von meerrettigartigem, höchst durchdringendem, die Augen zum Thränen reizen-

den Geruch, und von 1,196 spec. Gewicht. Sein Siedepunkt ist sehr hoch; es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rufsender, an den Rändern grün gefärbter Flamme. In Wasser sinkt es unter, ohne sich damit zu vermischen; aber einige Zeit damit in Berührung, und besonders beim Erwärmen, zersetzen sie sich gegenseitig, das Benzoyl oxydirt sich auf Kosten des Wassers zu Benzoësäure, und das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure (ganz so, wie sich die Chlorverbindungen des Selens, Phosphors, Antimons etc. zu Wasser verhalten), ohne dafs sonst ein Product dabei entsteht. Die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls ist also B̈z€l. Gleichwohl begnügten sich Liebig und Wöhler nicht, nach dieser Thatsache die Zusammensetzung zu bestimmen, sondern sie unterwarfen es auch einer ordentlichen Analyse, welche jene Zusammensetzung vollkommen bestätigte. Sie fanden:

	Analyse.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,83	14	60,02
Wasserstoff . . .	3,74	10	3,51
Sauerstoff . . .	11,01	2	11,55
Chlor	24,42	2	24,92.

Dieses Chlorbenzoyl diente ferner zur Darstellung anderer Benzoyl-Verbindungen. Es löst in der Wärme Schwefel und Phosphor auf, die sich beim Erkalten wieder absetzen, ohne auf die Zusammensetzung des Chlorbenzoyls gewirkt zu haben. Mit Schwefelkohlenstoff läfst es sich nach allen Verhältnissen und, wie es scheint, ohne Zersetzung vermischen. Mit Phosphorsuperchlorid, P€l⁵, vereinigt es sich unter starker Erhitzung, indem sich das Gemische bald in Superchlorür, P€l³, und in einen

stark riechenden, öligen, nicht weiter untersuchten Körper ($\dot{B}zCl^2$?) scheidet.

Wird das Chlorbenzoyl mit Schwefel-, Brom-, Jod- oder Cyan-Metallen behandelt, so tauschen sich die Bestandtheile aus, es bildet sich ein Chlormetall, und jene Metalloïde vereinigen sich mit dem Benzoyl.

Brombenzoyl.

Das Brombenzoyl entsteht aufserdem, wenn Brom mit Bittermandelöl vermischt wird. Unter Erhitzung des Gemisches bildet sich Bromwasserstoffsäure, und sowohl diese als das überschüssige Brom können abdestillirt werden. Das Brombenzoyl ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur weich, blättrig krystallinisch, von bräunlicher Farbe, und von ähnlichem, nur schwächerem Geruch wie das Chlorbenzoyl. Es ist sehr leicht schmelzbar, raucht etwas an der Luft, besonders beim Erwärmen, und zersetzt sich mit Wasser nur langsam, selbst beim Kochen, wobei es als ein braunes Oel zu Boden liegen bleibt. Es ist ohne Zersetzung in Aether und Alkohol löslich, nach deren Verdunstung es unverändert zurückbleibt.

Jodbenzoyl.

Mit Jod vereinigt sich das Benzoyl nicht direct; man erhält die Verbindung durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium. Von diesem Gemische läfst sich das Jodbenzoyl abdestilliren, und erstarrt dann zu einer braunen, krystallinischen Masse. Die Farbe rührt jedoch von überschüssigem Jod. Im reinen Zustande ist es blättrig krystallinisch, farblos, leicht schmelzbar, wobei es aber stets unter Freiwerden von Jod etwas zersetzt wird. Es riecht ähnlich dem vorhergehenden, und verhält sich wie dieses zu Wasser und Alkohol.

Cyanbenzoyl.

Cyangas wird vom Benzoylwasserstoff aufgelöst, ohne sich aber damit zu vereinigen; beim Erhitzen

kann es wieder ausgetrieben werden. Wird aber Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, so ent-steht Quecksilberchlorür, und es geht Cyanbenzoyl in Gestalt eines gelben Oels über, welches durch Rectification farblos erhalten werden kann, aber an der Luft bald wieder gelb wird. Es hat einen stechen-ken, zu Thränen reizenden, dem Zimmtöl entfernt ähnlichen Geruch, und einen beifsenden, süfslichen, hintennach stark blausäureartigen Geschmack. In Wasser sinkt es unter, worin es sich bald in Cyan-wasserstoffsäure und Benzoësäure verwandelt. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer leuch-tenden, rufsenden Flamme.

Schwefelbenzoyl.

Wird Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwe-felblei destillirt, so erhält man Chlorblei und Schwe-felbenzoyl, welches als ein gelbes, beim Erkalten zu einer weichen, gelben, krystallinischen Masse erstarrendes Oel überdestillirt. Beim Kochen mit Wasser scheint es nicht zersetzt zu werden; auch nicht mit Alkohol. Mit kaustischem Kali bildet es langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure. — Die Existenz dieses Körpers gibt vielleicht über die Natur und Zusammensetzung des Sulfosinapins Aufschlufs. Es wäre unstreitig von grofsem Interesse gewesen, das Verhalten des Schwefelbenzoyls zu Schwefelbasen zu untersuchen. Es ist in der That eine sehr merk-würdige Verbindung, in der eines der Sauerstoff-atome in einer Säure von Schwefel ersetzt ist, $= \dot{\ddot{B}}z$.

Die angeführten Thatsachen zeigen, dafs in die-sen Verbindungen das Benzoyl sich ganz wie ein einfacher Körper verhält. Es ist ein neuer Ankömm-ling in der vorher beschränkt gewesenen Klasse von

zusammengesetzten Körpern, welche die Eigenschaft haben, die einfachen nachzuahmen, und die früher blofs aus dem Ammonium, dem Cyan und Schwefelcyan bestanden. Die Zahl dieser Körper, die man wohl mit einem allgemeinen Namen belegen sollte, möchte sich nun wohl in der Kürze vermehren.

Allein das Benzoyl ist zusammengesetzt; es mufs auch seine rationelle Formel haben, und wenn die Frage entsteht, wie seine Zusammensetzung zu betrachten sei, so scheint es gewifs am natürlichsten, es als eine Verbindung von einem zusammengesetzten Radical, $C^{14}H^{10}$, mit 2 Atomen Sauerstoff zu betrachten, woraus auch ein Grund für den Umstand hervorgeht, dafs im basischen benzoësauren Bleioxyd die Säure 3 Atome Oxyd aufnimmt, d. h. dafs darin Säure und Base gleich viel Sauerstoff enthalten. — In dem Vorhergehenden habe ich das Zeichen für das Benzoyl nach seiner rationellen Formel geschrieben, da $Bz = C^{14}H^{10}$ ist. In der unorganischen Natur finden wir keine entsprechenden Beispiele. Nur ein Körper nähert sich einem solchen Verhältnifs, das Mangansuperoxyd nämlich, welches viele Eigenschaften eines electronegativen Metalls besitzt, indem es ein Leiter für die Electricität ist, indem es, wie ein solches Metall, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wie das Benzoyl mit noch einem Atom Sauerstoff mehr eine Säure, die Mangansäure, bildet, und indem 2 Atome Mangansuperoxyd, als Radical betrachtet, mit 3 Atomen Sauerstoff die Uebermangansäure bilden, etc. Es ist freilich nicht bekannt, dafs sich dieses Superoxyd unzersetzt mit Schwefel oder einem Salzbilder verbinden könne. Vielleicht ist die Entdeckung eines solchen Verhaltens der Zukunft vorbehalten.

Allein ehe wir dieses merkwürdige Benzoyl ver-

lassen, wollen wir noch einige Verhältnisse dessel-
ben kennen lernen, welche aus seiner Verbind
mit Chlor, indem sie sich mit Ammoniak und
Alkohol zersetzt, hervorgegangen sind.

Benzamid. Chlorbenzoyl mit Ammoniakgas in Berüh
gebracht, saugt dasselbe ein, erhitzt sich dabei st
und erstarrt zu einem weifsen, festen Körper.
ist nicht leicht, es vollkommen mit Ammoniak
sättigt zu bekommen; die Masse mufs nach ei
Zeit herausgenommen, fein gepulvert und von Ne
der Einwirkung des Ammoniakgases ausgesetzt w
den, so lange dieses noch absorbirt wird. Das
mufs hierzu wohl getrocknet angewendet wer
weil Feuchtigkeit die Bildung von benzoësaurem A
moniak veranlafst. Die so erhaltene feste Mass
ein Gemenge von Salmiak und einem neuen kry
lisirenden Körper; durch ihre ungleiche Löslich
in Wasser können sie von einander getrennt w
den. Statt des Chlorbenzoyls können auch die V
bindungen des Benzoyls mit anderen Salzbild
selbst das Cyanbenzoyl angewendet werden, w
ches hierbei in theoretischer Hinsicht den Vo
hat, dafs die beiden neu gebildeten Körper
Hülfe von Wasser von einander getrennt wer
können, indem das Cyanammonium, welches sich
bildet hat, bei ganz gelinder Wärme absublimirt
den neuen Körper zurückläfst, und wodurch er
sen wird, dafs seine Bildung nicht der Gegenw
des Wassers bedurfte, wie man bei der Trenn
dieses Körpers und des Salmiaks mittelst Wa
hätte vermuthen können.

Der Vorgang bei der Einwirkung des Am
niakgases auf das Chlorbenzoyl ist folgender:
wird kein Stickstoff entwickelt, und da sich das C
nicht mit Ammoniak verbinden kann, ohne es in A

monium zu verwandeln, so entsteht eine andere Zersetzung des Ammoniaks; 1 Atom davon bildet mit 1 At. Wasserstoff Ammonium, welches dasselbe einem anderen Atom Ammoniak entzieht, so dafs von 2 Atomen NH^3 entsteht 1 Atom NH^4 und 1 Atom NH^2; das erstere, oder das Ammonium, verbindet sich mit dem Chlor zu Salmiak, und das letztere mit dem Benzoyl zu dem neuen Körper. Ich mufs hinzufügen, dafs dieses Verhalten nicht blofs durch Speculation, sondern durch eine strenge chemische Analyse des neuen Körpers gefunden worden ist, wovon Folgendes die empirischen Resultate:

	Resultat der Analysen.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,954	69,816	14	69,73
Wasserstoff	5,780	5,790	14	5,69
Stickstoff	11,563	11,562	2	11,53
Sauerstoff	12,603	12,832	2	13,05.

Zieht man daraus für Benzoyl 14 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff ab, so bleiben 4 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff $= NH^2$, welche mit dem Benzoyl verbunden waren, und das rationelle Resultat ist in der Formel $\ddot{Bz} + NH^2$ enthalten. Dieser Körper hat aber grofse Aehnlichkeit mit dem von **Dumas** entdeckten Oxamid (vergl. Jahresber. 1832, p. 171.), welches aus $\ddot{C} + NH^2$ besteht, in welcher Formel sich $\ddot{C}$ zur Oxalsäure ganz so verhält, wie das Benzoyl zur Benzoësäure *). Nach **Dumas's** Benennung haben **Liebig** und **Wöhler** für den neuen Körper den Namen **Benzoylamid**, oder der Kürze wegen, **Ben-**

---

*) Vielleicht glückt es einmal, dieses $\ddot{C}$ aus seiner Verbindung mit NH^2 auf einfache Körper zu übertragen. Das Chlorkohlenoxydgas ($\ddot{C}Cl^2$?) verdient aus diesem Gesichtspunkt untersucht zu werden.

zamid gebildet, woraus folgt, dafs man den Kör-
per NH^2 nicht unpassend Amid nennen könnte.

Salmiak und Benzamid werden durch kal-
Wasser geschieden, indem dieses ersteren auflöst u-
letzteres als ein weifses Pulver zurückläfst, welch-
man nachher in kochendem Wasser auflöst, wor-
es beim Erkalten in Krystallen anschiefst. War d-
Lösung sehr concentrirt, so gesteht die ganze Ma-
beim langsamen Erkalten zu einer Zusammenhäuf-
von feinen haarförmigen Nadeln, welche im Ver-
einiger Tage, zuweilen einiger Stunden, eine g-
interessante Erscheinung von Dimorphie darbie-
darin bestehend, dafs sich in der Masse Hölun-
bilden, in deren Mitte sich einige grofse, wohl a-
gebildete Krystalle zeigen, und sich nach und n-
die ganze Masse von haarfeinen Nadeln in gr-
und regelmäfsige Krystalle verwandelt. Sonst
seine gewöhnliche Art beim Erkalten zu krystalli-
ren, dafs es, dem chlorsauren Kali ähnliche, p-
mutterglänzende Blättchen bildet, die sich dann n-
weiter verändern. Die Krystallform ist ein gera-
rhombisches Prisma, an welchem die scharfen S-
tenkanten einer Fläche abgestumpft sind, auf wel-
die Zuschärfung der Endspitzen aufgesetzt ist. B-
bedeutender Vergröfserung dieser secundären Flä-
bekommen die Krystalle das Ansehen von rechtwi-
ligen, 4seitigen Tafeln mit zugeschärften Seitenk-
ten. Die Krystalle sind durchsichtig, perlmutterg-
zend, und zeigen gegen Wasser eine fettartige R-
pulsion. Bei +115° schmilzt das Benzamid zu e-
nem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten gr-
blättrig krystallinisch erstarrt. Es läfst sich unve-
ändert überdestilliren; sein Dampf hat einen bit-
mandelartigen Geruch, ist leicht entzündlich und v-
brennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wass-

ist es so wenig löslich, dafs dieses kaum Geschmack davon annimmt, und durch Kochen mit Wasser wird es nicht im Geringsten zersetzt. In Alkohol, so wie in kochendem Aether, ist es leicht löslich; aus letzterem wird es besonders regelmäfsig krystallisirt erhalten. Alkalien und andere Salzbasen wirken in der Kälte wenig darauf, aber im Kochen bilden sie, in Folge von Wasserzersetzung, Benzoësäure und Ammoniak damit, indem sich der Sauerstoff mit dem Benzoyl, und der Wasserstoff mit dem Amid verbindet; das Ammoniak entweicht und die Benzoësäure bleibt mit der Base verbunden zurück. Von Säuren erleidet es dieselbe Veränderung; die Säure disponirt die Bildung von Ammoniak auf Kosten von Wasser, während sich das Benzoyl zu Benzoësäure oxydirt und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

Aufserdem haben Liebig und Wöhler noch einige andere Producte bei anderen Zersetzungen des Benzamids beobachtet, aber nicht näher untersucht. Wird z. B. Benzamid mit einem grofsen Ueberschufs von wasserfreier, kaustischer Baryterde behandelt, so geräth die Masse in eine unvollständige Schmelzung, es entwickelt sich Ammoniak, und es destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über. Derselbe bildet sich, ohne dafs sich Ammoniak entwickelt, wenn Benzamid mit Kalium erhitzt wird, welches sich dabei gänzlich in Cyankalium zu verwandeln scheint. Endlich wird derselbe Körper erhalten, wiewohl in weit geringerer Menge, wenn Benzamid in Dampfform durch eine enge, glühende Glasröhre getrieben wird, wobei der gröfste Theil des Benzamids unverändert übergeht. Dieser ölartige Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser, von aromatischem, süfslichem Ge-

ruch und fast zuckersüfsem Geschmack. Er ist mit leuchtender Flamme verbrennbar, und wird von concentrirten Säuren oder Alkalien nicht verändert, so wie sich auch Kalium ohne Veränderung darin schmelzen läfst. Seine Zusammensetzung scheint demnach sehr einfach zu sein.

Benzoëäther. Das Chlorbenzoyl läfst sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol vermischen. Nach einigen Minuten fängt das Gemische an sich zu erwärmen, geräth ins Sieden und stöfst Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus. Setzt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der Benzoëäther ist. Zur völligen Sicherheit wurde er analysirt und gab folgendes empirisches Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berech…
Kohlenstoff . . .	72,529	18	72,37…
Wasserstoff . . .	6,690	12	6,56…
Sauerstoff . . .	20,781	4	21,07.

Das rationelle Resultat ist 1 Atom wasserfr… Benzoësäure und 1 Atom Aether $= C^2 H^5 O +$ …

Benzoin. Im Jahresb. 1832, p. 256. und 259., erwähnt… ich einiger Versuche von Robiquet und Boutron-Charlard so wie von Bonastre über eine aus Bittermandelöl gebildete, krystallisirte Substanz, … keine Benzoësäure ist, wiewohl sie durch Behandlung des Oels mit einer kaustischen Kalilauge am besten erhalten wird. Die Natur dieses Körpers … von Liebig und Wöhler näher untersucht worden, und zwar mit einem unerwarteten Resultat. Aus dem Bittermandelöl bildet er sich unter gewissen, … ganz verschiedenen Umständen. Am sichersten ist … das Oel in einem damit angefüllten und verschlossenen Gefäfs mit einer kaustischen Kalilauge in Berührung zu lassen, wobei es sich nach 3—4 W…

ch…

chen grofsentheils in Krystalle verwandelt. Wird Wasser mit Bittermandelöl gesättigt, und diese Lösung alsdann mit etwas Kalihydrat versetzt, so sieht man schon nach einigen Tagen den neuen Körper in feinen Krystallen sich absetzen. Dieser Körper, den sie Benzoin nennen, hat genau dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl. Beide haben die empirische Formel $C^{14}H^{12}O^{2}$ gemeinschaftlich; allein die rationelle ist verschieden, und für das Benzoin natürlicherweise nicht bekannt. So viel läfst sich sagen, dafs es nicht $\ddot{B}z + \text{H}$ ist, da es von allen den Eigenschaften, welche einer solchen Zusammensetzung eigenthümlich sein würden, nur die behalten hat, dafs es beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoffgas und Benzoësäure gibt. Vielleicht ist es ein zusammengesetzter Körper aus Atomen der ersten Ordnung, während der Benzoylwasserstoff zur zweiten Ordnung gehört.

Das Benzoin ist gewöhnlich zuerst gelblich, wird aber, durch Behandeln seiner Alkohol-Lösung mit Blutlaugenkohle, vollkommen farblos. Es bildet klare, glänzende, prismatische Krystalle, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei +120°, läfst sich überdestilliren, erstarrt wieder krystallinisch, verbrennt mit Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas löslich in kochendem, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln anschiefst. Von Alkohol wird es aufgelöst, und von warmem bedeutend mehr als von kaltem. Von concentrirter warmer Salpetersäure wird es nicht zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit veilchenblauer Farbe auf, die aber bald braun, und in der Wärme schwarz wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Von kochendem kaustischen Kali wird es nicht verändert. Salzbilder erzeugen zwar eine Wasserstoff-

säure damit, aber keine Benzoylverbindung und kei
Benzoësäure, sondern andere Producte. Es liefs
nicht wieder in Bittermandelöl verwandeln. —
nicht das Interesse dieser höchst interessanten A
zu vermindern, habe ich alle die nun erwähnten T
sachen hier an einer Stelle und im Zusammen
abgehandelt, ohne sie in diejenigen Abtheilungen
ses Berichtes zu vertheilen, in welche sie sonst
hören würden.

Organische Molecule.

Bei mikroskopischen Untersuchungen organ
Körper unter Wasser glaubte man kleine, sp
sche Theilchen wahrzunehmen, von denen man
vorstellte, sie könnten vielleicht die integrirende
lecule sein (natürlicherweise selbst zusammenge
aus einer unberechenbaren Anzahl physischer At
woraus das organische Gewebe zusammengesetzt
und welche man organische Atome genannt hat (v
mein Lehrbuch der Chemie, Bd. IV., p. 5.).
renberg *), der mit ungewöhnlichem Erfolg
kroskopische Forschungen in der Zoologie unter
men hat, beweist in einer Abhandlung, die vo
len auch nicht zoologischen Freunden wahrer N
forschung mit Vergnügen gelesen wird, dafs
Molecule, deren Durchmesser von einigen Verf
zu ungefähr $\frac{1}{300}$ Millimeter oder $\frac{1}{1150}$ Linie
geben wird, weit gröfser sind als Infusionsthiere
denen er noch deutlich organisirte Theile unter
den konnte, und was z. B. noch möglich war, w
das Thier nicht mehr als $\frac{1}{2000}$ Linie Durchm
hatte, so dafs also diese sphärischen Körper,
auch sonst ihre Bestimmung sein kann, weder
Molecule, noch für Atome angenommen w
können.

---

*) Poggend. Annalen, XXIV. 1.

Brunner *) hat verschiedene Vorschriften für die Analyse organischer Körper gegeben, die hier angeführt zu werden verdienen. Um den zur Untersuchung bestimmten Körper von Wasser zu befreien, schreibt er das Trocknen im luftleeren Raum vor in der Art, dafs Luft, die durch Chlorcalcium gegangen ist, abwechselnd eingelassen und wieder ausgepumpt wird. Das Gefäfs, worin sich der zu trocknende Körper befindet, wird mit einem Gefäfs umgeben, worin Wasser gekocht wird. Wenn er auf diese Weise nichts mehr an Gewicht verliert, wird das Gefäfs, worin er enthalten ist, mit einem anderen umgeben, worin man ein Gemische von Wasser und Schwefelsäure, welches +110° bis 120° als Siedepunkt hat, zum Kochen bringt. Wenn der Körper alsdann nichts mehr an Gewicht verliert, so ist er trocken. — Da verschiedene Körper bei einer etwas erhöhten Temperatur zu einer zähen Masse schmelzen, welche das Wasser stärker zurückhält, als es mit dem Pulver der Fall ist, so macht Brunner den Vorschlag, 2 Th. eines so geschmolzenen oder zähe fliefsenden Körpers mit 3 bis 4 Th. frisch geglühten Kohlenpulvers genau zu vermischen, und das Gemenge zu trocknen und zu wägen. Ich halte mich nicht bei den Vorsichtsmaafsregeln auf, die zur Vermeidung eines fehlerhaften Resultats empfohlen werden, weil, wenn auch ein solches vermieden werden könnte, was ich nicht für möglich halte, ein wenig Geduld doch immer besser zum Ziele führen wird. Die Kohle enthält stets eingesogene Luft, wovon sie beim Einsaugen eines liquiden Körpers einen Theil verliert, der nicht wieder aufgenommen wird. Sie enthält aufserdem Asche, deren Bestandtheile auf eine

Analyse organischer Körper durch Verbrennung.

*) Poggend. Annalen, XXVI. 497.

nicht vorherzusehende Weise auf den zum Trock-
nen bestimmten Körper influiren könnten. Bess
wäre jedenfalls Platinschwamm, besonders da die
getrocknete Substanz direct bei dem Verbrennung
versuch angewendet werden könnte. — Die Art,
ren ich mich bei der Analyse der Bleioxyd-Verbi
dung organischer Körper bediene, und die darin
steht, dafs eine abgewogene Menge davon in ein
offenen Glas- oder Porzellangefäfs verbrannt,
Rückstand gewogen, das Bleioxyd mit Essigsäure a
gezogen, das zurückbleibende Blei gewogen, und
sem die zu seiner Oxydation erforderliche Sauers
menge hinzugefügt wird, glaubt Brunner da
zu verbessern, dafs er den zu verbrennenden
per mit dem 2- bis 3fachen Gewicht reinen Q
sandes vermischt, das Gemenge unter Umrühren
einem Uhrglase röstet, bis es gänzlich in ein
gelbes Pulver verwandelt ist und beim Umr
keine glimmenden Punkte mehr zeigt. Durch
Methode wird unstreitig eine vollständige Verb
nung erreicht, dagegen aber geht gerade das,
mit diesem Verfahren bezweckt wird, absolute
nauigkeit, verloren. Einen Körper mit einem a
ren genau zusammen zu wägen und zu vermisch
veranlafst schon die Möglichkeit zu Fehlern,
beim Rösten umzurühren gibt unvermeidlich Fe
— Brunner's Apparat zur Analyse durch Verb
nung ist recht sinnreich, und wird gewifs in vi
Fällen passend sein. Die Verbrennungsröhre
der Apparat zur Aufsammlung des Wassers und
ses ist ungefähr von der Art, wie der von mir
gewandte und in meinem Lehrbuch beschriebene
brennungsapparat; statt dafs aber die Verbrenn
röhre am hinteren Ende zugeschmolzen ist, ist
bei Brunner offen, und hier wird die zu verb

nende Substanz eingelegt. Im Anfang der Röhre, d. h. zunächst am ausgezogenen Ende derselben, durch welches die Verbrennungsproducte abgeleitet werden sollen, liegt etwas Amianth, darauf kommt 1½ Zoll lang Kupferoxyd, darauf wieder etwas Amianth, und dann die zu verbrennende Substanz, gemengt mit ihrem 15- bis 20fachen Gewicht reinem Quarzpulver, und so eingefüllt, daſs bei horizontaler Lage der Röhre ihr oberes Viertel der Länge nach leer ist; zuletzt kommt wieder etwas Amianth. Das offene Ende wird vermittelst einer Kautschuckröhre an einen mit reinem und trocknem Sauerstoffgas gefüllten kleinen Gasbehälter befestigt, aus dem das Gas durch einflieſsendes Quecksilber ausgetrieben werden kann. Um die Verbrennung zu bewerkstelligen, wird das Kupferoxyd mit einer Argandschen Spirituslampe erhitzt und während der ganzen Operation im anfangenden Glühen erhalten. Die atmosphärische Luft wird durch ein wenig Sauerstoffgas ausgetrieben, und dann das Quarzgemenge mit einer anderen Spirituslampe erhitzt, indem man sie allmälig von dem einen Ende nach dem anderen zu weiter rückt, in dem Grade, als man sieht, daſs das erhitzte Stück vollkommen ausgebrannt ist. Das Kupferoxyd dient nur dazu, um vollkommen zu oxydiren, was vielleicht unvollständig verbrannt bis dahin gelangt wäre, und es wird dabei von dem überschüssig durchgehenden Sauerstoffgas unaufhörlich wieder oxydirt. Um nicht durch die Neigung des Kupferoxyds, Feuchtigkeit anzuziehen, Fehler zu veranlassen, wird es kurz vorher geglüht und in dem bedeckten Tiegel unter einer Glasglocke über Schwefelsäure erkalten gelassen. Der Inhalt des Sauerstoffgas-Behälters entspricht 16 Unzen Wasser für 0,3 Gramm zu verbrennender Substanz. Für stick-

stoffhaltige Substanzen ist diese Verbrennungsmethode nicht anwendbar; Brunner wendet in diesem Falle das gewöhnliche Gemenge mit Kupferoxyd an, legt aber in das Ende der Röhre zweifach kohlensaures Kali; er wendet dabei eine mehr als 76 Millimeter lange Gasentwickelungsröhre an, pumpt die Luft aus, treibt Kohlensäuregas aus dem Salz aus, pumpt wiederum aus, entwickelt Kohlensäuregas und pumpt von Neuem aus, so daſs vor anfangender Verbrennung zuletzt alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Statt des wasserhaltigen Kali-Bicarbonats wäre gewiſs kohlensaures Bleioxyd viel passender gewesen.

Ich habe diese Methoden darum angeführt, weil sie zweckmäſsig sind, und nicht darum, weil ich sie im Allgemeinen für leichter ausführbar halte, als die bereits in Anwendung gebrachten; es gibt aber Fälle, wo eine Methode einer anderen vorzuziehen ist. Die gewöhnliche Methode zur Verbrennung stickstofffreier Substanzen mit Kupferoxyd in einer Röhre, in deren Ende sich ein wenig geschmolzenes chlorsaures Kali befindet, läſst gewiſs wenig zu wünschen übrig *). Brunner bemerkt zwar, daſs dabei zum Austrocknen der Masse im luftleeren Raum, nach dem Einfüllen in die Röhre, Einrichtungen und Operationen erforderlich seien, die umständlicher sein müſsten, als die von ihm gewählte Methode. Ich darf aber hinzufügen, daſs dieſs nach demselben Prinzip, wie die nach ihm eben angeführte Trocknung

*) Eben so die so einfache und sichere Methode von Liebig, und die Anwendung der in Poggend. Annalen, XXVI. p. 330. beschriebenen, kleinen Handluftpumpe. Wer jemals nach dieser Methode Analysen der Art gemacht hat, wird sich gewiſs nach keiner andern umsehen. W.

im luftleeren Raum geschieht, allein mit einer weit einfacheren Vorrichtung.

Noch eine andere Arbeit über die Analyse organischer Substanzen durch Verbrennung ist von Henry und Plisson bekannt gemacht worden *). Auch aus dieser, die eigentlich eine Umschreibung früherer Vorschläge ist, kann der Leser nichts Anwendbares entnehmen, was nicht schon früher von Anderen vorgeschlagen und angewendet gewesen wäre.

Prüfung organischer Stoffe vor dem Löthrohr.

Eine Reihe von Versuchen über das Verhalten organischer Stoffe vor dem Löthrohr ist von v. Günther und von Lindner **) in Beziehung auf Anwendung zur Erkennung solcher Stoffe ausgeführt worden. In Betreff des Einzelnen mufs ich auf ihre Abhandlungen verweisen. Die Umstände, die ihnen hierbei als Erkennungs-Reactionen dienten, waren: ungleich leichte Schmelzbarkeit, mit oder ohne anfangende Verkohlung, mit oder ohne Aufblähen, der Geruch beim Verkohlen der Masse, der Rauch vor und während der Entzündung der Masse mit Flamme, rufsige oder nicht rufsige Flamme, Flüchtigkeit, Menge und Aussehen der Asche, ungleiche Verbrennlichkeit der Kohle, Phosphorescenz u. s. w. Es ist klar, dafs, wenn man mit Urtheil diese und vielleicht noch andere Umstände anwendet, man zu brauchbaren Resultaten auf diesem Wege gelangen kann, wenn man auch niemals die Sicherheit wie bei unorganischen Körpern erreichen wird; immer aber bleiben die ersten Versuche auf diesem Wege lobenswerth. Sie wurden veranlafst durch einen von dem Verein studirender Pharmaceuten in München ausgesetzten Preis,

---

*) Journal de Pharm. XVIII. 286.

**) Buchner's Repert. XLI. 44. 117.

den v. Günther gewann, während Lindner das Accessit erhielt.

Pflanzensäuren. Essigsäure.

Sebille-Auger *) hat einige bemerkenswerthe Thatsachen über solche Essigsäure, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur starr ist, mitgetheilt. Die beste Bereitungsmethode ist aus essigsaurem Natron und Schwefelsäure. Letztere wird vor der Anwendung zum Kochen erhitzt, um sie von allem eingesogenen Wasser zu befreien. Das essigsaure Natron läfst man verwittern, pulvert es und trocknet es noch weiter in einem gufseisernen Kessel aus, mit der Vorsicht, dafs es nicht schmilzt, worauf man 3 Th. essigsaures Natron mit 9,7 Th. concentrirter Schwefelsäure in einem völlig trocknen Apparat destillirt. Diese Schwefelsäuremenge möchte indessen zu grofs sein, denn sie beträgt ungefähr 6 Mal so viel, als erforderlich ist, um mit dem Natron des Salzes zweifach schwefelsaures Natron zu bilden. Die Destillation ist beendigt, wenn die Masse geschmolzen ist. — Bei der fabrikmäfsigen Ausführung dieser Methode erhält man das Destillat leicht mit etwas Schwefelsäure verunreinigt, weshalb man es über ein wenig wasserfreies essigsaures Natron umdestilliren mufs. Gegen das Ende bewirkt es ein starkes Stofsen und erfordert Vorsicht. Die condensirte Säure krystallisirt bei +15° in feinen Lamellen. Bisweilen läfst sie sich unter +15° abkühlen ohne zu erstarren; aber bei der geringsten Bewegung erstarrt sie unter Wärme-Entwickelung. Die auf Papier getrockneten Krystalle schmelzen erst bei +22°. Nach Sebille-Auger soll die krystallisirte Säure nach dem Schmelzen erst bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als zuvor erstarren.

*) Journ. de Chimie med. VIII. 233.

Ihr Siedepunkt ist +119°. Eine so beschaffene Säure kann für 8 Francs (etwas über 2 Thaler) das Pfund hergestellt werden, und gilt im Handel 12 Francs. Will man sie nicht von dieser Stärke haben, so kann sie viel wohlfeiler geliefert werden.

Zusammensetzung der Essigsäure.

Matteucci *) hat gefunden, dafs ich die wahre Zusammensetzung der Essigsäure unrichtig verstanden habe. Er findet, dafs die von mir, in Betreff der Zusammensetzung organischer Verbindungen, geäufserte Meinung, einer richtigen Ansicht davon hinderlich gewesen sei, wie diefs nun offenbar aus den Resultaten hervorgehe, welche Gay-Lussac, Dumas u. a. aus der Analyse des Aethers und Alkohols gezogen haben, und verwundert sich, dafs so ausgezeichnete Chemiker, wie Liebig, Wöhler und Robiquet gegen die letzteren, so entscheidend richtigen Ansichten Einwendungen machen konnten. Zufolge seiner Versuche glaubt Matteucci dahin gekommen zu sein, dafs er beweisen kann, dafs wenigstens einige Pflanzensäuren eine analoge Zusammensetzung wie die Blausäure haben, d. h., dafs sie Wasserstoffsäuren von einem zusammengesetzten Körper seien, wobei er die Bestandtheile des Wassers in der wasserhaltigen Säure zu denen der Säure addirt, und so zuerst die richtige Anzahl von einfachen Atomen in der Säure erhalten zu haben glaubt. Nachdem er viele verschiedene Arten angegeben hat, wie nach dieser Ansicht die Essigsäure nicht zusammengesetzt sein kann, kommt er zuletzt zu der richtigen Ansicht, die $(C^4O^4)+8H$ ist, und diefs fin-

*) Della composizione degli acidi vegetabili e specialmente dell' acido acetico, osservazioni di C. Matteucci. Forli 1832. Eine kleine, 14 Seiten lange Abhändlung, die ich mit der Post zugeschickt erhielt.

det er analog mit $\overline{C}N + \overline{H}$ in der Cyanwasserst
säure, wiewohl bei letzterer die Sättigungscapacit
von der Art ist, dafs aller Wasserstoff von der Ba
sis, womit sich die Säure verbindet, oxydirt wi
während dagegen bei der Essigsäure nur $\frac{1}{4}$ vom Was
serstoff mit dem Sauerstoff der Basis Wasser bil
würde. Den Beweis für die Richtigkeit seiner An
sicht entnimmt er aus folgendem Versuch: In e
mit reinem Chlorgas gefülltes Gefäfs wurde ein w
nig concentrirte Essigsäure gebracht, (letztere w
durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd
einer Porzellanretorte und nachherige Rectific
erhalten, enthielt also natürlicherweise viel Spi
pyroaceticus). Als dieses Gemische dem Son
licht ausgesetzt wurde, condensirte es sich, und b
Oeffnen des Gefäfses über Quecksilber blieb e
Portion Gas zurück, die nach ihm eine Verbind
von Chlor mit Kohlenoxyd (Phosgen) war; im Ue
gen hatte sich Salzsäure und ein ölartiger, kryst
sirender Körper gebildet, letzterer in geringer Men
Es war also klar, dafs sich das Chlor zwischen
beiden Bestandtheile der Essigsäure, das Kohl
oxyd und den Wasserstoff, getheilt hatte. Allein e
noch kräftigerer Beweis ist folgender: Man brau
nur einen Strom von Kohlenoxydgas durch ein G
menge von Wasser und Kupfer (letzteres wie
durch Reduction mit Wasserstoffgas erhalten wi
zu leiten, so oxydirt sich das Kupfer auf Kost
des Wassers, und der Wasserstoff verbindet s
mit dem Kohlenoxyd zu Essigsäure, die mit d
Oxyd eine blaue Auflösung bildet; bei Anwend
von Kupferoxyd geht diefs nicht. Matteucci ha
indessen einen kleinen Umstand hierbei vergessen,
der eine experimentale Widerlegung seines Versuchs
ganz überflüssig macht, dafs nämlich für jedes Atom

Essigsäure, das sich bildet, 4 Atome Kupfer oxydirt werden müssen, und sich also wohl das Kupfer mit einem basischen Salz überkleiden konnte, während sich aufserdem noch ein Atom Kupferoxyd im Ueberschufs bildete, wenn überhaupt die Beobachtung auf irgend eine Weise richtig wäre; aber eine grünblaue Auflösung könnte nicht entstehen. — Eine solche Bildung der Essigsäure wäre, auch ohne alle theoretische Anwendung, eine wichtige Entdeckung. Vergebens liefs ich aber ein Gemenge von mit Wasserstoffgas reducirtem Kupfer und Wasser über Quecksilber in einer mit Kohlenoxydgas angefüllten Glocke eingeschlossen stehen; es war nach mehreren Tagen keine Spur von gegenseitiger Einwirkung zu entdecken.

Citronensäure. Sättigungscapacität u. Zusammensetzung.

Ich habe über die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Citronensäure einige Versuche angestellt *). Aufgefordert von einem meiner wissenschaftlichen Freunde, die Zusammensetzung dieser Säure näher zu untersuchen, mit besonderer Rücksicht auf ihren Wasserstoffgehalt, nahm ich in Folge hiervon diese Versuche vor. Dabei stiefs ich auf den Umstand, dafs ich ein citronensaures Bleioxyd, dessen Zusammensetzung mit der früher von mir bestimmten Zusammensetzung der Citronensäure übereinstimmte, nicht erhalten konnte. Diese Abweichung wurde dann Veranlassung zur weiteren Ausdehnung der Versuche. Es ergab sich, dafs bei der Analyse und Verbrennung des ausgewaschenen citronensauren Bleioxyds Kohlensäure und Wasser in einem Verhältnisse erhalten wurden, welches darin vollkommen mit meiner älteren Angabe übereinstimmte,

*) K. Vet. Acad. Handl. 1832. pag. 120. u. Poggend. Annalen, Bd. XXVII. 281.

dafs in dieser Säure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu einer gleichen Atomen-Anzahl enthalten sind, und dafs die wahrscheinlichste Anzahl davon, die 1 Atom Citronensäure ausmacht, 4 Atome von jedem Element ist.

Citronensaures Bleioxyd.

Bei Untersuchung des citronensauren Bleioxyds ergab es sich, dafs diese Säure mit Bleioxyd mehrere Salze bildet. Wird citronensaures Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in sehr verdünnter, kochender Salpetersäure aufgelöst, so schiefst beim Erkalten ein saures Salz daraus an, welches Sesquicitrat ist, $\dot{\text{P}}\text{b}^2\bar{\dot{\text{C}}}^3+2\dot{\text{H}}$. Beim Auswaschen mit Wasser wird dieses Salz allmälig aber langsam zersetzt, indem sich ein saureres Salz auflöst, welches für sich nicht darstellbar ist, und diese Zersetzung hört nicht eher auf, als bis das Ungelöste in basisches Salz umgewandelt ist. Völlig eben so wird das neutrale citronensaure Bleioxyd zersetzt, und diefs ist Ursache, warum man nicht durch Fällung und Auswaschung des Niederschlags neutrales citronensaures Bleioxyd auf einem und demselben Sättigungspunkt bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten kann. — Die Citronensäure gibt mit Bleioxyd zwei basische Salze. Das eine wird erhalten, wenn citronensaures Bleioxyd mit verdünntem kaustischen Ammoniak behandelt wird; der ungelöst bleibende Theil ist ein basisches Salz, welches aus $4\dot{\text{P}}\text{b}+3\bar{\text{C}}$ besteht, eine ungewöhnliche Zusammensetzung, worin die Säure mit doppelt so viel Bleioxyd als im Sesquicitrat gesättigt ist. Das zweite Salz wird erhalten, wenn man das frisch gefällte, noch feuchte, aber ausgewaschene citronensaure Bleioxyd mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd digerirt, wobei das essigsaure Salz neutral wird. Die Zusammensetzung des mit Bleioxyd ge-

sättigten citronensauren Salzes ist $\dot{P}b^2\bar{C}$, und die Säure nimmt darin doppelt so viel Basis als in dem neutralen Salz auf.

Citronensaure Baryterde.

Wird eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von neutralem, krystallisirtem citronensauren Natron gefällt, so erhält man neutrale citronensaure Baryterde, mit chemisch gebundenem Wasser, $= \dot{B}a\bar{C} + 2\dot{H}$. Bei $+100^{\circ}$ geht das Wasser weg und es bleibt das wasserfreie neutrale Salz zurück. Aber diese Basis gibt mit der Citronensäure auch ein saures Salz, welches erhalten wird, wenn das neutrale in kochender verdünnter Citronensäure aufgelöst und die Auflösung abgedampft wird, wobei es anschiefst. Dieses Salz hat eine sehr anomale Zusammensetzung. Der Sauerstoff der Säure beträgt darin das 5fache von dem der Basis, und seine Formel wird, wenn man die Formel der Säure ausschreibt, $\dot{B}a C^5 H^5 \dot{O}^5 + \dot{H}$. Ein Sesquicitrat gab die Baryterde nicht, wohl aber ein Bicitrat, welches zu einem Gummi eintrocknet und sich beim strengsten Austrocknen durchsichtig erhält.

Citronensaure Kalkerde.

Die Verbindungen der Citronensäure mit der Kalkerde sind analog mit den Barytsalzen. Das neutrale Salz enthält nur 1 Atom Wasser, welches bei $+100^{\circ}$ weggeht. Aufser dem anomalen sauren Salz scheint es noch ein Sesquicitrat und ein Bicitrat zu geben. Letzteres ist gummiartig, krystallisirt aber nach völligem Austrocknen.

Citronensaures Natron.

Das citronensaure Natron krystallisirt langsam aber regelmäfsig aus einer sich selbst überlassenen concentrirten Auflösung. Dieses Salz bietet eine grofse Merkwürdigkeit dar; wird es bis zu $+100^{\circ}$ erhitzt, so verliert es $17\frac{1}{2}$ p. c. an Gewicht, ohne bei $+110^{\circ}$ mehr zu verlieren. Das bei 110° ge-

trocknete Salz ist $\dot{N}a\bar{C}+\dot{H}$. Das Wasser, welches es beim Trocknen im Wasserbade verliert (0,175), macht $2\frac{1}{3}$ Atom aus. Dieſs ist eine Anomalie; das Resultat aber ist constant. Wird ein Atomgewicht des bei +110° getrockneten Salzes, welches noch 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, bis zu +190° erhitzt, so verliert es nicht allein dieses Atom Wasser, sondern noch $\frac{1}{3}$ Atom mehr, und dann nichts mehr bis bei +255°, wo es durch die Hitze zerstört zu werden anfängt. Das Salz, welches bei +190° sein Wasser und so viel vom Sauerstoff und Wasserstoff der Säure verloren hat, als $\frac{1}{3}$ Atom entspricht, löst sich wieder vollkommen und ohne Farbe in Wasser auf, und gibt nach dem Krystallisiren wieder unverändertes, citronensaures Natron, welches nach dem Trocknen bei +100° wieder vollkommen sein früheres Gewicht hat. Diese von dem gewöhnlichen Verhalten abweichenden Resultate kann ich nicht erklären; es scheint aber eine den neutralen citronensauren Salzen, mit den stärkeren Basen, gemeinschaftliche Eigenschaft zu sein, bei einer +200° nahe kommenden Temperatur $\frac{1}{3}$ Atom Wasser zu verlieren, welches das Salz in Berührung mit Wasser wieder aufnimmt. Citronensaure Baryterde, die bei +100° ihr chemisch gebundenes Wasser verloren hat, erleidet durch Erhitzen bis zu +150° keinen neuen Verlust; aber nach dem Erhitzen bis zu +190° hat sie 3 Procent an Gewicht verloren, was sich durch längere Einwirkung dieser Temperatur nicht vermehrt, und dem Gewicht von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser entspricht. Wird es alsdann mit Wasser übergossen und bei +100° getrocknet, so findet man, daſs es seine 3 Procent wieder aufgenommen hat. Bei den sauren citronensauren Salzen findet dieser Umstand nicht statt.

Das Natron bildet ein Sesquicitrat und ein Bicitrat. Beide trocknen zu einem klaren Gummi ein, schiefsen aber zuletzt gänzlich zu einer krystallinischen Masse an. Kali und Lithion geben ähnliche Salze wie das Natron.

Mehrere Arten von wasserhaltiger Citronensäure.

Es bleibt mir noch übrig, eines nicht minder sonderbaren Verhaltens der Citronensäure zum Wasser zu erwähnen. Meine älteren Versuche hatten gezeigt, dafs sich die Citronensäure nach zwei Verhältnissen mit Wasser verbinden kann, in denen die Säure 3 und 6 Mal den Sauerstoff des Wassers enthält. Diese entsprechen vollkommen z. B. dem Bleioxyd-Sesquicitrat und dem basischen Bleisalz, in welchem die Säure doppelt so viel Oxyd als im Sesquicitrat aufnimmt. Aber eine den neutralen Salzen entsprechende Verbindung war nicht bekannt. Leopold Gmelin führt in seinem vortrefflichen Handbuch (3te Aufl. II. 86.) an, dafs wasserhaltige Citronensäure, gleich anderen wasserhaltigen Pflanzensäuren, bei +100° nicht das Geringste verliere, während nach meinen Versuchen die krystallisirte Säure schon bei +50° verwitterte. Um hierüber Gewifsheit zu erlangen, löste ich bei +100° bis zur völligen Sättigung von derjenigen Citronensäure in Wasser auf, die die Eigenschaft hatte zu verwittern, und liefs die Lösung langsam erkalten, wobei sie in Krystallen anschofs, dem Ansehen nach verschieden von denen, die ich aufgelöst hatte. Diese Krystalle verloren bei +100° kein Wasser. Bei einer etwas darüber erhöhten Temperatur schmolzen sie zu einem klaren farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einem glasartigen Körper erstarrte; auch hierbei hatte die Säure nicht wesentlich von ihrem Wasser verloren, und war wieder zu unveränderter Citronensäure in Wasser löslich. Diese war $\dot{\text{H}}\bar{\text{C}}$, worin

der Sauerstoff der Säure 4 Mal so groſs ist, wie der des Wassers.

Als die Lösung, woraus sich diese Krystalle abgesetzt hatten, der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, wurden Krystalle von der verwitternden Art erhalten, so daſs also die eine Verbindung beim Krystallisiren während des Abkühlens, und die andere beim freiwilligen Verdunsten erhalten wird. Aber worin besteht zwichen beiden der Unterschied? Es ist etwas mehr als die Wassermenge, denn die eine Verbindung, die wir durch $2\ddot{H}+C^6H^6O^6$ ausdrücken können, verliert bei einer sehr geringen Menge die Hälfte ihres Wassergehalts; die andere dagegen, $=\dot{H}+C^4H^4O^4$, verliert nicht eher etwas, als bis sie zersetzt zu werden anfängt, und enthält doch $\frac{1}{3}$ Wasser mehr, als in der vorhergehenden nach dem Verwittern zurückbleibt. Dem zufolge wird es wahrscheinlich, daſs die Elemente der Citronensäure durch sehr unbedeutende Umstände veranlaſst werden, sich nach mehreren polymerischen Verhältnissen umzulegen, und daſs die Salze, die wir oben Sesquicitrate genannt haben, und die basischen Verbindungen, worin sich die Basis des Sesquicitrats verdoppelt, d. h. worin die Säure 3 Mal den Sauerstoff der Basis enthält, eine Säure enthalten, die aus $C^6H^6O^6$ zusammengesetzt ist; die neutralen Salze dagegen, mit ihrem entsprechenden basischen Salz und ihren Bicitraten, eine Säure enthalten, die aus $C^4H^4O^4$ zusammengesetzt ist, gleich wie wir in den beiden sauren abnormen Baryt- und Kalkerde-Salzen eine Säure zu haben scheinen, die $C^5H^5O^5$ ist. — Der Umstand, daſs die Citronensäure alle Elemente in einer gleichen Atomenanzahl enthält, macht ein solches Verhältniſs möglich. Indessen dürfen wir uns nicht verhehlen, daſs auch

diese

diese Erklärung hinkend ist, denn im Falle sie richtig wäre, dürften vielleicht die Sesquicitrate nicht sauer sein. Auch erklärt sie nicht das bei dem Krystallwasser des Natronsalzes beobachtete, von den gewöhnlichen Regeln abweichende Verhalten, und nicht den Verlust von $\frac{1}{3}$ Atom Wasser beim Erhitzen von neutralen citronensauren Salzen bis zu +190°. Die richtige Theorie dieser Erscheinungen müfste aber erklären, wie alle diese beobachteten Thatsachen mit den Naturgesetzen in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Wird Citronensäure bei einer Temperatur geschmolzen, die ihre Zusammensetzung zerstört, so gibt sie eine braune, durchscheinende Masse. Wird diese in sehr wenigem warmen Wasser aufgelöst und zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, so schiefst daraus eine andere Säure in kleinen weifsen Körnern an, welche von der bitteren extractartigen Masse befreit werden können. Diese Säure ist keine der früher bekannt gewesenen, wenn sie anders nicht Akonitsäure ist, mit der sie in vieler Hinsicht Aehnlichkeit hat. Hr. Dahlström, welcher sich in meinem Laboratorium mit Versuchen über die Eigenschaften der Akonitsäure beschäftigt hat, hat es übernommen, eine vergleichende Untersuchung mit der oben erwähnten, aus der Citronensäure gebildeten Säure anzustellen.

Aepfelsäure.

Liebig *) hat die Aepfelsäure einer neuen Analyse unterworfen und hat gefunden, dafs sie genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Citronensäure, von der sie also eine isomerische Modification ist, ähnlich wie die Traubensäure von der Weinsäure.

---

*) Privatim mitgetheilt.

Schon die im Jahresbericht 1832, p. 217., angeführte Analyse kam diesem Resultat nahe.

Guérin *) hat durch Versuche auszumitteln gesucht, ob die Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Gummi oder Stärke entsteht, und die man für Aepfelsäure gehalten hat, in der That diese ist. Schon im Jahresbericht 1832, p. 218., führte ich Trommsdorff's Versuche hierüber an, welche ihm ein verneinendes Resultat gaben, indem er unter andern fand, daſs das mit dieser Säure gebildete Bleisalz nicht in kochendem Wasser löslich und nicht krystallisirbar ist, wie es das äpfelsaure thut. Auch Guérin schlieſst aus seinen Versuchen, daſs diese Säure nicht Aepfelsäure sei. Besonders schlieſst er es daraus, daſs er die Säure nicht krystallisirt habe erhalten können. Dagegen löste sich sein Bleisalz in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten in Schuppen, ganz ähnlich dem äpfelsauren Blei; ferner gab die Säure mit Ammoniak ein saures krystallisirendes Salz, unlöslich in Alkohol, — beides so übereinstimmende Verhältnisse mit der Aepfelsäure, daſs es wohl möglich wäre, daſs Guérin's Versuche das Gegentheil von dem Resultat beweisen, das er selbst daraus gezogen hat.

Brenzweinsäure.

Ueber die Brenzweinsäure sind von Gruner **) ausführliche, und allem Anschein nach gute, Untersuchungen angestellt worden. Das Resultat davon ist in der Kürze folgendes: Am besten erhält man die Säure durch langsame Destillation von Weinsäure, bis zuletzt nur Kohle übrig bleibt. Auch kann sie aus einigen sauren weinsauren Salzen erhalten

*) Annales de Ch. et de Ph. XL. 280.

**) Trommsdorff's N. Journal, XXIV. St. 2. p. 55.

werden, aber in geringerer Menge. Roher Weinstein, weinsaurer Kalk und Baryt geben nichts. Das Destillat wird von dem Oel abgeseiht und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt. Die wäfsrige Lösung der Säure wird im Wasserbade concentrirt und dann zum freiwilligen Verdunsten hingestellt. Die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene behält lange einen üblen Geruch. Auch kann man die abgeseihte Säure mit kohlensaurem Baryt sättigen, durch Verdunsten concentriren und das brenzweinsaure Salz mit Alkohol niederschlagen, welcher essigsauren Baryt aufgelöst behält, worauf man ersteres durch Schwefelsäure zersetzt. Die Säure krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln, ist farblos, durchsichtig, ohne Geruch und von angenehm saurem Geschmack. Sie schmilzt bei +100° und verliert 8 p. c. Wasser, behält aber noch 13 proc. zurück, welches sich erst durch eine Basis abscheiden läfst. Diese 13 proc. machen 1 Atom Wasser aus. Die beim Trocknen weggehenden 8 proc. scheinen in keinem gewöhnlichen Verhältnifs zur Säure zu stehen; vielleicht hat sich hier ein Beobachtungsfehler eingeschlichen. Die Säure ist sublimirbar, wobei jedoch ein Theil in ein süfs schmekkendes und angenehm riechendes Oel, welches einen Theil der Säure auflöst, zersetzt wird. Dabei bildet sich auch etwas Wasser. In offner Luft ist die Säure entzündlich. Bei +15° wird sie von 3 Th. Wasser aufgelöst. Diese Lösung wird leicht gelb oder braun; nach dem Abdampfen erhält man nur einen Theil der Säure wieder unverändert krystallisirt, indem sich der übrige Theil in eine gelbe zähe Masse verwandelt, wie es scheint unter gleichzeitiger Bildung von ein wenig Essigsäure. Sie ist in

Alkohol und Aether löslich. Von Chlor soll sie in Citronensäure verwandelt werden, was, so grofse Wahrscheinlichkeit es auch zufolge der Zusammensetzung der Brenzweinsäure für sich hat, doch einer näheren Untersuchung bedarf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in der Kälte nicht verändert. Salzsäure wirkt nicht darauf.

Nach Gruner's Analyse besteht diese Säure aus 41,140 Kohlenstoff, 5,0375 Wasserstoff und 53,3225 Sauerstoff $= C^4 H^6 O^4$ oder $C^4 H^6 + 4 O$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{4}$ von ihrem Sauerstoffgehalt $= 13,455$, und ihr Atom wiegt 743,1885. Es ist bemerkenswerth, dafs sie dasselbe Radical wie die Essigsäure enthält, verbunden mit einem Atom Sauerstoff mehr als in dieser, welche $C^4 H^6 + 3 O$ ist. Gruner schlägt für die Brenzweinsäure das Zeichen $\overset{=}{T}$ vor.

Brenzweinsaure Salze.

Diese Säure bildet eigene Salze; die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind krystallisirbar und in Wasser und Alkohol löslich. Bei höherer Temperatur verkohlen sie sich unter Aufblähen und Ausstofsung eines unangenehmen Geruchs, entzünden sich und verbrennen mit gelber Flamme. Ihre verdünnten wäfsrigen Auflösungen zersetzen sich bei höherer Temperatur wie die Säure selbst, indem sich die Base mit Kohlensäure und wahrscheinlich auch mit Essigsäure verbindet, unter gleichzeitiger Bildung einer braunen Materie. Mit Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Wasser destillirt, geben sie Ameisensäure.

Die Salze mit alkalischer Basis krystallisiren in feinen Nadeln. Das *Kalisalz*, welches in der Luft etwas feucht wird, enthält 14,62 proc., oder 2 At. Krystall-Wasser. Im *Natronsalz* fand er 20,9 p. c. Wasser, was $2\frac{1}{2}$ Atom ausmacht. Das Kalksalz ist

in Wasser schwerlöslich. Wird die Säure bei gewöhnlicher Temperatur auf kohlensauren Kalk gegossen, so bildet sich ein saures Salz, aus dem sich beim Verdunsten eine Portion neutrales Salz absetzt, worauf der gelbe Rückstand zu einer nicht krystallinischen gelben Masse eintrocknet. Alkohol zieht aus dieser eine Portion Säure aus und verwandelt den Rückstand in neutrales Salz. Auch aus der Auflösung dieses Salzes fällt Alkohol das letztere Salz, da es in diesem unlöslich ist. Es krystallisirt in glänzenden, in der Luft verwitternden Nadeln. Die *Barytsalze*, das saure und das neutrale, verhalten sich wie die Kalksalze. Das neutrale enthält 2 Atome Wasser oder 12 proc. Das saure, mit Kali gesättigt, gibt ein leichtlösliches, krystallisirendes Doppelsalz, $=\dot{\text{Ba}}\overline{\overline{\text{T}}}+\dot{\text{K}}\overline{\overline{\text{T}}}+2\dot{\text{H}}$, welches bei $+125^{\circ}$ kein Wasser verliert. Auf gleiche Weise erhält man mit Natron ein in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Das *Strontiansalz* verhält sich wie das Kalksalz, krystallisirt in 4seitigen Prismen, enthält 13,88 p. c. oder 2 At. Wasser, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser schwerlöslich. Es krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung, oder bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung, einige Zeit nach der Vermischung der Flüssigkeiten, in sternförmig gruppirten Nadeln. Es enthält 9,58 proc. oder 2 At. Wasser. Wird es mit kaustischem Ammoniak behandelt, so bleibt ein basisches Salz ungelöst, dessen Zusammensetzung $\dot{\text{Pb}}^{2}\overline{\overline{\text{T}}}+\dot{\text{H}}$ ist, und wird die ammoniakalische Lösung verdunstet, so krystallisirt daraus ein Doppelsalz in durchsichtigen, 4seitigen Prismen. Durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen verliert es sein Ammoniak und verwandelt sich in eine zähe Masse. Das *Zinkoxydsalz* ist in Was-

ser schwerlöslich. Es wird durch Auflösen von Zink-
oxyd in Brenzweinsäure und nachherige Zumischung
von Alkohol erhalten, welcher das neutrale Salz in
weißsen Flocken abscheidet. Die Lösung des Zink-
oxyds in der Säure enthält ein saures Salz, welches
zu einer durchsichtigen, glänzenden, in Wasser wie-
der leicht löslichen Masse eintrocknet. Das *Cad-
miumsalz* bildet sich wie das Zinksalz. Das neutrale
mit Alkohol gefällte Salz enthält 6,83 p. c. oder
At. Wasser, das es bei +130° verliert. Das saure
Salz krystallisirt in kleinen, 4seitigen Nadeln, und
ist in Wasser leicht löslich, wiewohl das Cadmium-
oxyd ziemlich langsam von der Säure aufgenommen
wird. Seine Zusammensetzung ist $\dot{C}d\overline{\overline{T}}^2+2\dot{H}$.
Eisenoxydsalz wird erhalten durch Auflösen des
drats in der Säure. Die Auflösung ist braun
setzt beim Verdunsten kleine braune, in der
unveränderliche Nadeln ab. Das *Kupferoxyd*-
ist schön blaugrün, in Wasser unlöslich, und
hält 15,4 p. c. oder 2 At. Wasser. Von Wa-
wird es in ein basisches Salz verwandelt, welches
2 At. Basis auf 1 Atom Säure enthält. Mit Am-
niak bildet das neutrale Salz ein blaues, in Was-
ser fast unlösliches basisches Doppelsalz, welches
sich in Ammoniak löst und daraus durch Alkohol
nicht gefällt wird, sich aber beim Verdunsten des
Ammoniaks absetzt. Das *Quecksilberoxydsalz* wird
erhalten durch Auflösung des Oxyds in der Säure;
die Auflösung trocknet zu einer gummiartigen Masse
ein, welche von kaltem Wasser zersetzt, von
chendem Wasser aber aufgelöst wird, aus welcher
Auflösung sich beim Erkalten kleine, kugelförmige
Krystallmassen absetzen. Das *Antimonoxydsalz* ist
im Wasser schwerlöslich, kann aber in kleinen,
regelmäfsigen, gelblichen Krystallen erhalten werden.

Zweite Brenzweinsäure.

Aufser der nun beschriebenen Brenzweinsäure hat Gruner noch eine zweite gefunden, die erst gegen das Ende der Destillation kommt, wenn der kohlige Rückstand geglüht wird. Man scheidet diese Säure durch Umdestilliren des vom Oel abgeseihten Destillats ab, bis nur Harz in der Retorte zurückbleibt, aus dem sich bei einer Temperatur von + 125 bis 140° unter Aufblähen Dämpfe entwickeln, welche sich im Halse und Gewölbe der Retorte in Krystallen ansetzen; diese sind die Säure. Sie wird auch bei der Destillation des Kupfersalzes erhalten, aber in beiden Fällen in sehr geringer Menge. Diese Säure bildet durchsichtige, farblose Krystalle, ohne Geschmack und Geruch. In einem offnen Löffel verflüchtiget sie sich bei einer sehr geringen Hitze mit weifsen Dämpfen, die stark zum Husten reizen, worauf sie sich entzündet und mit Flamme verbrennt. In Wasser ist sie fast unlöslich; aber von Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und Essigsäure wird sie aufgelöst; in letzterer ist sie unter den ersten Destillationsproducten der Weinsäure aufgelöst enthalten. Die Alkohol-Lösung röthet das Lackmuspapier. Mit den Alkalien gibt sie lösliche Salze, woraus sie von Säuren, selbst von Essigsäure, gefällt wird. Aus essigsaurem Bleioxyd schlägt sie ein weifses krystallinisches Salz nieder.

Dieselbe Säure wird auf gleiche Weise, auch durch Destillation der Traubensäure erhalten, wiewohl die Brenztraubensäure im Uebrigen ihren Eigenschaften nach characteristisch verschieden ist von der Brenzweinsäure, von der sie möglicherweise eine isomerische Modification sein könnte.

Da es bekannt ist, dafs mehrere Säuren bei der trocknen Destillation mehr als eine Brenzsäure bilden, so ist unsere, schon an sich verwerfliche No-

menclatur für diese Destillationsproducte nun nicht mehr ausreichend. Für diese, auf wissenschaftliche Prinzipien gegründete, und nicht zu lange und für die Aussprache nicht unangenehme Namen zu finden, ist nun ein grofses Desideratum geworden.

Benzoësäure. In der oben angeführten merkwürdigen Untersuchung von Liebig und Wöhler habe ich der Umstände erwähnt, unter denen sich die Benzoësäure aus dem Benzoylwasserstoff bildet. Die daselbst angegebenen Atomzahlen für diese Säure weichen von denen ab, die ich selbst aus meinen Versuchen abgeleitet habe. Liebig und Wöhler haben daher die Benzoësäure einer neuen Analyse unterworfen, und haben dazu benzoësaures Silberoxyd genommen, ein Salz, welches vollkommen frei von chemisch gebundenem Wasser erhalten werden kann. Dabei ergab es sich, dafs die Zusammensetzung der wasserfreien Benzoësäure $C^{14}H^{10}O^{3}$, und die der wasserhaltigen $C^{14}H^{12}O^{4}$ ist. Folgendes ist das Resultat der Analyse der wasserfreien Säure:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,378	14	74,70
Wasserstoff	4,567	10	4,36
Sauerstoff	21,055	3	20,94,

was also vollkommen mit den Resultaten übereinstimmt, die bei Behandlung des Benzoylwasserstoffs mit anderen Körpern erhalten wurden.

Die Verfasser hatten die Güte, vor Bekanntmachung ihrer Versuche mir diese Resultate mitzutheilen, mit der Bitte, dafs ich sie prüfen möchte, was ich auch gethan habe *). Als ich in meinem Journal die Notizen über meine im Jahre 1813 mit dieser Säure angestellten Analysen aufsuchte, fand

*) Annalen der Pharmacie, III. 282.

ich eine Analyse von krystallisirter Benzoësäure, die mit der ihrigen vollkommen übereinstimmte. — Allein da ich versucht hatte, durch Sättigung der Benzoësäure mit Bleioxyd den in ihr vermutheten Wassergehalt auszutreiben, und dabei keines erhielt, so zog ich daraus den falschen Schlufs, dafs die Säure kein chemisch gebundenes Wasser enthalte, und dadurch wurde das Resultat schlecht übereinstimmend, da ich nachher bei der Analyse ein Bleisalz anwandte, welches durch starkes Trocknen wirklich eine Quantität seines chemisch gebundenen Wassers verloren hatte. Ich schrieb diefs dem Umstand zu, dafs sich bei der Analyse etwas Säure sublimirt hätte, da ich wirklich einmal Spuren davon im Gasleitungsrohre gefunden hatte, und um diesen Fehler zu vermeiden, bereitete und analysirte ich das basische Bleisalz der Säure. Das Multiplum von Basis in diesem Salz gab mir zugleich die Sauerstoff-Multipla in der Säure. Diese Analyse gab dann von 0,317 Grm. Säure, die verbrannt wurde, 0,1414 Grm. Wasser und 0,8645 Kohlensäure, was zu $C^{15}H^{12}O^{3}$ berechnet wurde. Allein das Atomgewicht des Wasserstoffs war damals noch nicht richtig bestimmt (im Wasser nahm man 12,75 p. c. Wasserstoff an), und eben so wenig war das des Kohlenstoffs richtig bekannt. Werden nun diese Data vom Versuche nach den corrigirten Atomgewichten umgerechnet, so wird das Resultat der Analyse von 100 Th. der wasserfreien Säure: 75,405 Kohlenstoff, 4,351 Wasserstoff und 19,644 Sauerstoff, was, wiewohl noch immer abweichend von der Berechnung, der von Liebig und Wöhler gegebenen Formel doch näher kommt, als irgend einer anderen. Aufserdem habe ich durch die Analyse des benzoësauren Silberoxyds das Resultat erhalten, welches nach ihrer Formel erhalten

werden mufs, und die Analyse des benzoësauren Bleioxyds zeigt die Gegenwart von 1 Atom Wasser in diesem Salz an.

Ameisensäure.

Döbereiner *) empfiehlt den Chemikern den allgemeineren Gebrauch der Ameisensäure und ihrer Salze wegen ihrer grofsen Anwendbarkeit zur vollkommnen Fällung der edlen Metalle aus ihrer mit anderen Metallsalzen gemischten Auflösung, und schreibt, für den Fall, dafs ihre Anwendung allgemeiner und die Bereitung dieser Säure mehr im Grofsen ein Bedürfnifs würde, folgende Bereitungsart vor: 1 Th. Zucker wird in 2 Th. Wasser aufgelöst, mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. fein geriebenem guten Braunstein vermischt, das Gemenge bis zu $+60^\circ$ erhitzt, und demselben dann 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 1 Th. Wasser verdünnt wurde, zugesetzt. Das Gefäfs, worin diese Mischung geschieht, ist ein Destillationsgefäfs von wenigstens 15 Mal gröfserem Volumen, als das der Masse. Das Gemische wird mit einem hölzernen Spatel umgerührt, wobei ein heftiges Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure entsteht; diese riecht stark nach Ameisensäure, weshalb man die Dämpfe durch Aufsetzung des Helms und Einleitung in den Kühlapparat aufsammeln mufs. Nachdem die erste stürmische Einwirkung der Schwefelsäure beendigt ist, setzt man noch 2 Th. mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure hinzu, und destillirt alsdann die Masse bis fast zur Trockne ab. Die Ameisensäure destillirt, nebst einem zugleich gebildeten ätherartigen Körper über, von dem die Säure dadurch befreit werden kann, dafs man sie mit Alkali oder Kalk sättigt, und den flüchtigen Körper alsdann abdestillirt. Döbereiner scheint densel-

*) Annalen der Pharmacie, III. 144.

ben nicht näher untersucht zu haben. 1 Pfund Zukker gibt so viel Ameisensäure, als 10 bis 12 Loth kohlensauren Kalk sättigen kann. Der Rückstand im Destillationsapparat besteht aus schwefelsaurem Manganoxydul, Aepfelsäure und einem extractartigen Körper, von dem Döbereiner im Vorbeigehen bemerkt, dafs er statt des Eisenvitriols zur Desoxydation des Indigo's anwendbar sei.

Chinasäure.

Henry und Plisson *) haben ihre Analyse der Chinasäure (Jahresb. 1831, p. 186.) wiederholt; sie wandten nun dazu krystallisirte und bei +100° getrocknete Chinasäure an, und fanden sie aus 46,80 Kohlenstoff, 5,71 Wasserstoff und 44,99 Sauerstoff zusammengesetzt, was vollkommen mit der von Liebig von dieser Säure gemachten Analyse übereinstimmt (Jahresb. 1832, p. 220.). Wiewohl man also glauben sollte, dafs diese Frage nun definitiv entschieden wäre, so liegt doch schon in dieser Uebereinstimmung ein Anlafs zu Mifstrauen, in sofern nämlich, als Liebig die Chinasäure in ihrer vorher von Wasser befreiten Verbindung mit einer Basis analysirte, Henry und Plisson aber ihre Analyse mit der krystallisirten, bei +100° getrockneten, also noch wasserhaltigen Säure anstellten. Nun hat ein Tertius Interveniens, Baup **), eine neue Untersuchung darüber mitgetheilt, die bei einer flüchtigen Betrachtung der Angaben diese Frage zu erledigen scheint, sie aber im Gegentheil noch verwickelter macht, und diefs noch ferner dadurch vermehrt, dafs er nach der so gewöhnlichen französischen Manier die Mittheilung der analytischen Details, welche die eigentliche Möglichkeit der Controle enthalten, au-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 56.

**) A. a. O.

fser Acht läfst, und nur das daraus berechnete Resultat angibt.

„Die Analyse," sagt er, „die ich von derselben Säure in ihrer Verbindung mit Kalkerde, als chinasaure Kalkerde mit Krystallwasser, und in ihrem basischen Kupferoxydsalz durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellt habe, hat mir Resultate gegeben, die so gut mit der Analyse verschiedener chinasaurer Salze und mit der Theorie übereinstimmen, dafs ich die durch die Versuche gefundenen Zahlen unmittelbar mit den aus der Theorie abgeleiteten vertauschen zu müssen glaube. Die wasserfreie Chinasäure besteht aus 15 At. Kohlenstoff, 20 At. Wasserstoff und 10 At. Sauerstoff, oder in 100 Th. aus 50,0 Kohlenstoff, 5,556 Wasserstoff und 44,444 Sauerstoff, oder sie ist ein Kohlenstoff-Hydrat, halb aus Kohlenstoff, halb aus Wasser zusammengesetzt." Diese Zahlen sind nach Thomson's Atomgewichten berechnet. Der Leser ist nicht einmal im Stande zu sehen, was Baup für eine annehmbare Annäherung zum theoretischen Resultat hält. Ich kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit zu erklären, dafs kein Chemiker, der in einer ausführlichen Abhandlung auf diese Weise seine Resultate mittheilt, einen Anspruch auf Vertrauen auf dieselben machen kann. Die Wahrheit hiervon wird noch einleuchtender, wenn man Baup's Angaben über die von ihm analysirten Verbindungen etwas näher betrachtet. Die chinasaure Kalkerde im krystallisirten Zustand enthält, nach Baup, 10 Atome Wasser, was nach seinem Atomgewicht der Chinasäure 30,2 p. c. ausmacht, oder gerade 30, wenn es nach den richtigeren Atomgewichten der Elemente berichtigt wird; wird aber das Salz getrocknet, selbst bis zu +130°, so verliert es nach seiner eignen An-

gabe nicht mehr als 29,5. Damit sein Resultat mit der Berechnung übereinstimme, nimmt er also an, dafs von dem bei der Verbrennungs-Analyse erhaltenen Wasser, ½ Proc. vom Gewicht des Salzes Krystallwasser mehr war, als durch eine strenge Probe beweislich darin zu finden ist. Dagegen ist es bekannt, dafs man in solchen Fällen wohl etwas zu viel, aber keinesweges zu wenig Wasser bekommen kann. Aufserdem findet zwischen seiner und Liebig's Analyse von demselben Salz ein wesentlicher Unterschied statt. Der letztere fand, dafs das krystallisirte Salz 28,2 p. c. Krystallwasser, welches bei +100° weggeht, und 8,87 p. c. Kalkerde enthält. Baup findet 9,396 p. c. Kalkerde, es ist also hier mehr als ½ Proc. Unterschied in der Quantität desjenigen Bestandtheils, der unter allen am leichtesten zu bestimmen ist. — Das andere Salz, welches zur Analyse der Chinasäure durch Verbrennung diente, war basisch chinasaures Kupferoxyd, zusammengesetzt aus: 57,931 Chinasäure, 27,586 Kupferoxyd und 14,483 Wasser. Bei Berechnung der Zusammensetzung dieses Salzes ist es offenbar, dafs 1 At. Chinasäure, nach Baup's eignem Atomgewicht, mit 2,183 At. Kupferoxyd verbunden ist. Da auch das Wasser in keinem Atom-Verhältnifs zum Kupferoxyd steht, so ist es klar, dafs, wenn anders das analytische Resultat richtig ist, Baup es mit zwei ungefähr gleich schwerlöslichen basischen Salzen, deren Krystalle bei seinem Versuch zusammengekommen waren, zu thun hatte. Jedermann sieht ein, dafs Analysen, die auf so unsichere Basen gegründet sind, nicht angenommen werden können. Baup bestimmte ferner den Wassergehalt der krystallisirten Säure auf die Art, dafs er untersuchte, wie viel Kohlensäuregas ein gegebenes Gewicht davon entwickelt (nach dem Mit-

tel von 1 Gramm: 58,6 C. Centimeter bei 0° Temp. und 76 Millim. Druck, in wasserfreiem Zustand); hieraus berechnet er, dafs sie aus 1 At. Wasser und 1 At. Säure besteht. Diese Art von Versuchen kann wohl passend sein, wenn es sich darum handelt zu bestimmen, ob die Säure Wasser enthält, und, wenn diefs der Fall ist, ob ein oder 2 Atome, und es kann für seinen Endzweck für zuverlässig gehalten werden; aber dafs das Resultat davon mehr mit Baup's eignem Atomgewicht der Säure, nämlich 2271,31, und nicht mit dem von Liebig, welches 2496,31 ist, übereinstimmt, beweist nichts gegen den letzteren, denn einer solchen Genauigkeit ist diese Bestimmungsweise des Wassergehalts nicht fähig.

Chinasaure Salze.

Bei dieser Gelegenheit hat Baup auch einige chinasaure Salze untersucht. *Kali* und *Ammoniak* geben mit der Chinasäure keine krystallisirende Salze, weder im neutralen Zustand, noch mit überschüssiger Säure. Das *Natronsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten. Bei +15° ist es in seinem halben Gewicht Wasser löslich, und es enthält 14,566 oder 4 At. Wasser. Das *Kalksalz* krystallisirt in 6seitigen Tafeln. Sein Wassergehalt ist oben erwähnt. Baup macht darauf aufmerksam, dafs diejenigen, welche Chinin im Grofsen fabriciren, eine Portion von diesem, mit so geringer Mühe darstellbaren Salze bereiten möchten. Man macht eine kalte Infusion von Chinarinde, wobei sich das Kalksalz auflöst, schlägt die Chinabasen mit etwas Kalkhydrat nieder und scheidet sie ab; setzt einen Ueberschufs von Kalkhydrat hinzu, wodurch sich der Chinagerbstoff und sein Absatz niederschlägt; filtrirt und dampft zur dicken Syrupconsistenz ab; an einem kühlen Ort, am besten im Winter, krystallisirt das Salz nach einigen Tagen heraus. Man ver-

mischt alsdann die Mutterlauge mit Wasser, nimmt die Krystalle heraus, spült sie mit ein wenig eiskaltem Wasser ab, löst sie auf, behandelt mit Thierkohle und läfst von Neuem krystallisiren. Die hierzu angewandte Chinarinde, die durch diese Behandlung nur unbedeutend von ihrem Chiningehalt verlor, wurde alsdann weiter der gewöhnlichen Operation zur Ausziehung des letzteren unterworfen. Auf diese Weise könne das Salz, wie Baup glaubt, centnerweise in den Fabriken erhalten werden. Das *Strontiansalz* ist mit dem Kalksalz isomorph, und enthält 27,95 p. c. oder 10 At. Wasser, die es jedoch durch Verwittern schnell verliert. Bei +12° ist es in 2 Th. Wasser löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt in der Art von Dodecaëdern, die, von zwei, mit der Basis verbundenen, spitzen 6seitigen Pyramiden gebildet werden, und nicht in spitzen Octaëdern, wie Henry und Plisson angeben. Es enthält 17,42 p. c. oder 6 At. Wasser. Das *Bleisalz* ist in Wasser so leicht löslich, dafs es aus einer syrupdicken Lösung nur schwierig in Nadeln anschiefst. Es enthält 5,807 p. c. oder 2 At. Wasser. Baup beschreibt ein basisches Bleisalz, welches erhalten werden soll, wenn ein neutrales chinasaures Alkali mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt werde, indem er von letzterem nicht so viel zusetzt, dafs alle Chinasäure niedergeschlagen wird. In diesem Salz fand er die Säure verbunden mit zwischen 4 und 5 At. Bleioxyd, oder 100 Th. Säure mit 266,666 Th. Bleioxyd. Diejenigen, die Analysen machen wollen, in der Absicht, wirkliche chemische Relationen zu bestimmen, müssen vor allen Dingen verstehen, wirklich chemische Verbindungen hervorzubringen. Basisches essigsaures Bleioxyd enthält auf 1 At. Säure 3 At. Oxyd. Wenn die Chinasäure nicht in diesem

Verhältnifs mit dem Oxyd verbindbar ist, was wohl wahrscheinlich ist, so müssen sich zwei andere Verbindungen nach anderen Verhältnissen bilden; allein hier tritt der sonderbare Umstand ein, dafs, obgleich kein basisches essigsaures Blei im Ueberschufs hinzukam, der Niederschlag doch mehr Basis enthielt, als das fällende Salz liefern konnte, ohne dafs mit einem einzigen Wort erwähnt wird, dafs die Flüssigkeit sauer geworden wäre. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt aus einer sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in hellblauen, in der Luft verwitternden Nadeln. Es enthält 16,981 p. c. oder 5 At. Wasser. Von Wasser wird es zersetzt, welches ein basisches Salz ungelöst läfst, besonders beim Erwärmen; beim Wiederauflösen mufs es daher mit Wasser übergossen werden, welches ein wenig Chinasäure aufgelöst enthält. Das *basische Salz* ist in Wasser schwerlöslich; aufser auf die genannte Art, wird es auch durch Vermischung von aufgelöstem chinasauren Alkali mit essigsaurem Kupferoxyd erhalten. Mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd wird es aber nicht erhalten. Bei + 18° wird es von 1150 bis 1200 Th. Wassers aufgelöst. Kochend heifses Wasser löst mehr auf, und daraus krystallisirt es in kleinen, glänzenden, grünen, luftbeständigen Krystallen. Das *Silberoxydsalz* ist in Wasser leichtlöslich, und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an einem dunklen Ort in weifsen Warzen. Es enthält kein Wasser, und möchte also zur Bestimmung des wirklichen Atomgewichts der Chinasäure die zuverlässigste Verbindung sein.

Mekonsäure.

Robiquet *) hat verschiedene Untersuchungen über die Mekonsäure mitgetheilt, die, wenn sie auch

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 236.

auch mancherlei Unrichtigkeiten enthalten, gleichwohl immer von grofsem Interesse sind. Die Mekonsäure wird auf folgende Art bereitet: Man zerschneidet Opium in dünne Scheiben, und extrahirt diese vollständig zu wiederholten Malen mit Wasser von +38°; die so erhaltenen Lösungen werden in einem Gefäfs von verzinntem Eisenblech abgedampft, unter Zusatz von etwas grobgepulvertem Marmor, zur Sättigung der freien Säure. Wenn die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdunstet ist, wird sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium im Ueberschufs vermischt und damit aufgekocht, worauf sie in ein Gefäfs zum Abkühlen abgegossen wird. Durch diese Operation wird mekonsaure Kalkerde niedergeschlagen, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung vor der Zumischung des Chlorcalciums war. Man vermischt alsdann die kalte Masse mit kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, die man zur Bereitung von Morphin verwendet, ab, und prefst die abgesetzte mekonsaure Kalkerde aus. 1 Th. davon wird alsdann mit 10 Th. Wassers angerührt, welches zuvor bis zu ungefähr +90° erhitzt war, aber nicht darüber, weil sich sonst die Mekonsäure verändern würde. Zu diesem Gemenge setzt man unter fleifsigem Umrühren Salzsäure, bis sich die mekonsaure Kalkerde, bis auf ein wenig Gyps, der sich zugleich aus der Opiumlösung niederschlägt, aufgelöst hat. Die Lösung wird durch ein Filtrum filtrirt, welches eisenoxydfrei sein mufs, weil sich sonst dadurch die Flüssigkeit roth färben würde. Beim Erkalten krystallisirt in grofser Menge zweifach mekonsaure Kalkerde in leichten, perlmutterglänzenden Krystallnadeln, die auf ein Seihtuch genommen, ausgeprefst und wieder in +90° warmem Wasser gelöst werden, worauf man zu der Lö-

sung halb so viel concentrirte Salzsäure setzt, als ursprünglich die angewandte mekonsaure Kalkerde wog. Nachdem man das Gemische noch kurze Zeit zwischen +80° und 90° gehalten hat, läfst man es erkalten, während dessen die Mekonsäure krystallisirt. Dabei pflegt sich jedoch zuletzt eine Portion leichterer und feinerer Krystalle zu bilden, die sich öfters abschlämmen lassen und saurer mekonsaurer Kalk sind, der neue Auflösung und Behandlung mit Salzsäure erfordert. Hinterlassen die erhaltenen Krystalle nach dem Auspressen und Erhitzen auf einem Platinblech einen Rückstand, so müssen sie von Neuem in +90° warmem Wasser aufgelöst, mit Salzsäure versetzt und umkrystallisirt werden. Allein wenn auch kein Rückstand auf dem Platinblech bleibt, so ist die Säure doch nicht rein, denn sie hat eine graulichgelbe Farbe. Um diese zu entfernen, vermischt man die krystallisirte Säure mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Wasser, zerreibt sie damit zu feinem Pulver, und sättigt sie dann mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali. Die hierdurch entstehende breiartige Masse wird gelinde erhitzt, bis sich das Salz aufgelöst, wozu öfters noch ein geringer Zusatz von Wasser erforderlich ist. Hierauf läfst man sie erkalten, wobei sich das mekonsaure Kali ganz weifs wieder abscheidet; man prefst es von dem gefärbten Liquidum aus, welches noch mekonsaures Salz aufgelöst enthält, das sich noch daraus gewinnen läfst, wiewohl es keine reine Säure liefert. Das weifse Salz wird in warmem Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt farblose Mekonsäure. In diesem Zustande bildet sie schöne durchsichtige Schuppen. Sie ist in 4 Th. kochendheifsen Wassers löslich, und verliert bei +100° in trockner Form 21,5 p. c.

ihres Gewichts. Von den übrigen Eigenschaften dieser Säure führt Robiquet nur die an, daſs sie von einer höheren Temperatur und durch Kochen mit Wasser, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, zersetzt und in eine andere Säure verwandelt werde.

Robiquet hat die Mekonsäure durch Verbrennung analysirt. 100 Th. Säure verwittert, mit Verlust von 21,5 p. c. Wasser, gaben die Formel $C^7 H^7 O^6$.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,073	7	50,901
Wasserstoff	3,651	7	3,705
Sauerstoff	45,276	6	45,394

Nach einer Analyse des mekonsauren Bleioxyds ist ihre Sättigungscapacität $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Dagegen enthält die krystallisirte Säure auf 1 Atom Säure 4 Atome Wasser, wovon bei +100° 3 At. weggehen, das vierte aber zurückbleibt und nur vermittelst einer Basis von der Säure abscheidbar ist. Dieses Verhältniſs ist ungewöhnlich. Der Sauerstoff des Wassers in den Krystallen verhielte sich also zu dem der Säure = 4 : 6. Dieſs verdient um so mehr eine neue Untersuchung, da Robiquet selbst bemerkt, daſs sich bei dem angegebenen Verlust von 21,5 p. c. Kohlensäuregas bilde und zugleich mit dem Wasser weggehe, ohne daſs man sieht, daſs er ausgemittelt habe, wieviel vom Verlust Kohlensäure gewesen ist. Robiquet führt ferner an, daſs die Analyse mit wasserfreier Mekonsäure angestellt sei, ohne mit einem Worte zu erwähnen, ob dieſs in Gestalt eines Salzes, und wenn ja, mit welcher Basis dieſs gewesen sei.

Wird eine Auflösung von Mekonsäure in Wasser lange gekocht, so entweicht Kohlensäuregas, die Flüssigkeit färbt sich, und beim Erkalten krystalli-

sirt zuletzt eine Säure in rothen, körnigen Krystallen. Die Farbe ist nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer gleichzeitig gebildeten Materie. Kocht man dagegen eine Lösung von einem mekonsauren Salz, indem man während des Kochens Salzsäure zumischt, so entwickelt sich augenblicklich unter Aufbrausen Kohlensäuregas, und nachdem diefs aufgehört hat und die Flüssigkeit erkaltet ist, krystallisirt die zuletzt erwähnte Säure, die jetzt nur gelb gefärbt ist. Durch Wiederauflösen in kochendem Wasser und Filtriren durch thierische Kohle erhält man sie farblos. Sie bildet fast steinharte, krystallinische Körner, die 16 Th. kochenden Wassers zur Auflösung bedürfen. Wie die vorhergehende Säure, woraus sie gebildet ist, gibt sie mit Eisenoxyd ein rothes Salz. Bei der Analyse dieser Säure ergab sich das fast an ein Wunder gränzende Resultat, dafs, obgleich sich die neue Säure aus Mekonsäure unter Entwickelung von sichtbar weggehendem Kohlensäuregas gebildet hat, sie doch absolut dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die Mekonsäure, nämlich $C^7H^7O^6$, jedoch in der Art, dafs die körnigen Krystalle ein Atom Wasser enthalten, welches durch eine andere Basis abgeschieden werden kann, die dann mit der wasserfreien Säure in Verbindung tritt. Eine mit den Bleioxydsalzen dieser Säuren angestellte vergleichende Analyse gab von beiden dieselbe Menge Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser. — Zufolge dieser Thatsache nennt Robiquet die erste Säure Mekonsäure, und die zweite Paramekonsäure.

Derselbe fand ferner, dafs die durch Sublimation erhaltene Mekonsäure eine andere Säure ist; hierbei ist jedoch gerechterweise zu erinnern, dafs diese Beobachtung Pelletier eigenthümlich ist, der sie

schon 6 Monate vor dem Erscheinen von Robiquet's Arbeit im Druck bekannt machte *). Nach Robiquet wird von beiden Mekonsäuren dieselbe sublimirte Säure erhalten, und zwar ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht der Mekonsäure; gewöhnlich bildet sich zugleich ein wenig Wasser und Essigsäure, von denen sie durch Pressen zwischen Papier zu befreien ist. Robiquet nennt sie Pyromekonsäure. Zu Ende der Operation bei ihrer Bereitung kommt zuerst etwas Brandöl, und dann sublimirt sich in dem Halse und dem Gewölbe der Retorte eine Säure in langen, federartigen Krystallen von matter, weifser Farbe. Diese Säure ist nicht dieselbe, wie die erste, sie ist weniger leicht schmelzbar, in Wasser wenig löslich, hat aber, gleich den anderen 3 Säuren, die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze roth zu färben. Robiquet erhielt sie nicht in hinreichender Menge, um darüber weitere Versuche anstellen zu können.

Die Pyromekonsäure, oder die zuerst sublimirte Säure, hat folgende Eigenschaften: sie ist farblos, kann ohne Rückstand umsublimirt werden, schmilzt bei +120° bis 125° und fliefst wie ein Oel. Löslich in Alkohol und Wasser, mehr aber in ersterem. Krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Auflösung. Wird ihre Auflösung mit Alkali gesättigt, so dafs sie alkalisch zu reagiren anfängt, so zeigt sich der seltsame Umstand, dafs aus dieser Auflösung die Säure fast rein anschiefst, weil, wie Robiquet glaubt, diese beiden Körper in flüssigem Zustand sich nicht bei gewöhnlichen Temperaturen durch blofse Berührung verbinden können. Robiquet hat sich vorgenommen, diefs näher zu studiren. Es sei mir erlaubt zu bemerken, dafs er bes-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 215.

ser gethan hätte, diefs zu thun, ehe er das Factum angab. — Nach der Analyse des Bleioxydsalzes besteht die Pyromekonsäure aus 59,281 Kohlenstoff, 2,816 Wasserstoff und 37,903 Sauerstoff $= C^{10} H^{6} O^{5}$. Die sublimirte Säure enthält 1 Atom Wasser $= C^{10} H^{6} O^{5} + \dot{H}$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, und ihr Atomgewicht 1301,814.

Nach dieser Darlegung der Resultate von Robiquet's Versuchen habe ich jedoch noch hinzuzufügen, dafs man sich auf diese analytischen Angaben nicht verlassen kann. Liebig hat mir mitgetheilt, dafs er Robiquet's Mekonsäure analysirt, und dafs dieser darin 8 Atome Wasserstoff mehr gefunden habe, als sie wirklich enthält. Liebig's Analyse gab $C^{7} H^{4} O^{7}$. Die durch Kochen der Mekonsäure gebildete Säure fand er aus $C^{6} H^{4} O^{5}$ zusammengesetzt, oder genau so, dafs sie aus der Mekonsäure gebildet wird, wenn von 1 Atom dieser Säure 1 Atom Kohlensäure weggenommen wird. Die wunderbare Isomerie geht dadurch verloren und die Säure kann nicht mehr Paramekonsäure genannt werden. Vielleicht habe ich ein anderes Mal Gelegenheit, von Liebig's Versuchen weitere Rechenschaft abzulegen.

Gallussäure, Reactionen.

Kestler *) hat Versuche gemacht über die Verschiedenheiten in der Reaction zwischen reiner Gallussäure und reinem Eichengerbstoff. Es zeigte sich dabei, dafs der Gerbstoff die mit Salpetersäure und Salzsäure gebildeten Erdsalze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia fällte; Gallussäure dagegen keinen Niederschlag darin hervorbrachte, ausgenommen in salpetersaurer Talkerde, wo jedoch der Nieder-

*) Buchner's Report. XLII. 361.

schlag erst beim Uebergang der Säure in Grün entsteht. Zinnsalze werden von Gallussäure nicht gefällt, stark aber von Gerbstoff.

Baldriansäure.

Trommsdorff *) hat einige Untersuchungen über die Baldriansäure angestellt, welche die von Grote hierüber angegebenen Verhältnisse bestätigen (vergl. Jahresb. 1832, p. 225.). Er versuchte dabei, ob das flüchtige Oel der Valeriana ebenfalls eine wirkliche Säure sei, indem es durch Schütteln mit Wasser seine lackmusröthende Eigenschaft nicht verliert. In dieser Absicht destillirte er das Oel mit Wasser über Magnesia alba, und erhielt ein farbloses, nicht im Geringsten saures Oel, während in der Retorte eine Auflösung von baldriansaurer Talkerde blieb. Von diesem Salz bemerkt er, dafs es beim freiwilligen Verdunsten in regelmäfsigen, durchsichtigen, in warmer Luft verwitternden Prismen krystallisirt; es hat einen ganz süfsen Geschmack.

Baldriansaure Talkerde.

Fumariasäure.

Die im vorigen Jahresbericht, p. 210., erwähnte neue Säure aus Fumaria officinalis ist von ihrem Entdecker Winkler einer neuen Untersuchung unterworfen worden **), aus der hervorgeht, dafs sie schon in der frischen Pflanze fertig gebildet enthalten ist. Seine Bereitungsmethode derselben ist folgende: Der ausgeprefste Saft wird zur Gerinnung des Pflanzeneiweifses erhitzt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem oxalsauren Kali alle Kalkerde niedergeschlagen, wieder filtrirt, und das fumarsaure Kali alsdann mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Man erhält einen schön citronengelben Niederschlag, den man mit vielem Wasser anrührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach der Zer-

*) Dessen Journal, XXIV. 1. 137.

**) Buchner's Repert. XXXIV. 368.

setzung wird die Flüssigkeit bis fast zum Kochen erhitzt und noch heiſs filtrirt, weil sonst viel Säure bei dem Schwefelblei zurückbleiben würde. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil der Säure, und beim Verdunsten der Flüssigkeit wird noch mehr erhalten. Die Säure ist gefärbt, kann aber durch Behandeln ihrer Auflösung mit thierischer Kohle farblos erhalten werden. Beim langsamen Erkalten bildet sie eine baumförmige Krystallisation, beim raschern warzenförmig verwachsene Krystalle. Bei +10° braucht sie ungefähr 390 Th. Wasser zur Auflösung; sie hat groſse Neigung saure Salze zu bilden. Fumarsaures Bleioxyd gab beim Verbrennen 74,8 p. c. Bleioxyd. Diese Angaben sind von Trommsdorff geprüft und bestätigt worden *).

Anchusasäure.

Pelletier **) hat dem Farbestoff in Anchusa tinctoria, den er bereits vor vielen Jahren in vollkommner Reinheit darzustellen lehrte, den Namen Anchusasäure beigelegt, aus dem Grunde, weil er in hohem Grade electronegative Eigenschaften habe. Nach Pelletier hat er in seinem Verhalten zu Wasser, Alkohol und Aether mit einer fetten Säure, oder wohl richtiger mit einem electronegativen Harz Aehnlichkeit. Beim vorsichtigen Erhitzen verflüchtigt er sich in Gestalt eines rothen, in's Violette ziehenden Rauchs, der sich in Flocken condensirt; aber die Temperatur, wobei er zersetzt zu werden anfängt, liegt so nahe an seinem Sublimationspunkt, daſs sich nur ein kleiner Theil ohne Zersetzung verflüchtigen läſst. Diese harzartige Säure ist roth, und ihre neutralen Verbindungen sind blau. Ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden sind in Aether und Alko-

*) Dessen Journal, XXV. 2. 152.
**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 191.

hol löslich. Pelletier sagt mit Unrecht, dafs anchusasaure Talkerde das einzige in Aether lösliche Talkerdesalz sei. Dieselbe Eigenschaft haben sehr viele Talkerde-Resinate. Ich habe die Anchusasäure hier unter den Säuren angeführt, wegen des Namens, womit Pelletier die chemische Dignität dieses Körpers zu erhöhen suchte; ich sehe aber keinen Grund ein, warum man sie aus der Klasse der electronegativen Harze wegnehmen sollte. Nach Pelletier's Analyse hat sie folgende Zusammensetzung: $C^{17} H^{20} O^{4}$.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	71,178	17	71,23
Wasserstoff . . .	6,826	20	6,84
Sauerstoff	21,996	4	21,91.

Details vom Versuch sind nicht angegeben, und das Atomgewicht nicht untersucht durch Bestimmung der Sättigungscapacität.

Vegetabilische Salzbasen.

Morphin, dessen Reinigung.

Als beste Scheidungs-Methode von Morphin und Narkotin gibt Pelletier *) an, dafs man sie in verdünnter Schwefelsäure auflösen und die Lösung bis zur Krystallisation des Morphinsalzes abdampfen soll; dieses krystallisirt leicht, während dagegen das Narkotin eine nicht krystallisirende Mutterlauge bildet. Er empfiehlt die Talkerde als bestes Mittel, um das Morphin aus dem schwefelsauren Salz zu fällen.

Blaue Farbe des Morphins mit Eisenoxydsalzen.

Ferner suchte er auszumitteln **), worin eigentlich die blaue Färbung des Morphins durch Eisenchlorid ihren Grund hat. Er fand, dafs sich das Morphin, ohne Fällung von Eisenoxyd, im Eisenchlorid auflöst, dafs dieses blau wird, dafs sich aber die

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 249.

**) A. a. O. pag. 271.

Farbe durch den Einfluſs der Luft vermindert und sich zuletzt Eisenoxyd niederschlägt. Den Vorgang hierbei erklärt er so, daſs sich Morphin auf Kosten des Eisenoxyds zu einem sauren Körper oxydire, und daſs sich in der Flüssigkeit ein blaues Eisenoxydulsalz bilde, welches er morphite de fer nennt. Wird die blaue Lösung, so lange sie salzsaures Morphin gibt, abgedampft, und die Mutterlauge eingetrocknet, so erhält man eine braune zerflieſsliche Masse. Alkohol zieht einen Theil daraus aus. Von dem darin Unlöslichen wird nur angeführt, daſs die wäſsrige Auflösung davon violett ist. Aus dem Rückstand, der nach Abdampfung der Alkohollösung bleibt, zieht Aether einen Theil aus und färbt sich damit grün. Nach dem Verdunsten bleiben kleine grüne, durchsichtige Krystalle. Diese sind die eigentliche blaufärbende Verbindung, von der eine ganz geringe Menge eine groſse Quantität Wassers blau färbt. Dieses Resultat ist interessant, wiewohl die Untersuchung bei weitem nicht gehörig vollendet ist.

Codeïn, neue vegetab. Salzbasis im Opium.

Robiquet*) hat eine von ihm im Opium entdeckte, neue vegetabilische Salzbasis beschrieben, er nennt sie Codein, von χωϑη Mohnsaamenfrucht. Die Veranlassung zu dieser interessanten Entdeckung ist folgende: W. Gregory in Edinburg hatte eine Methode vorgeschlagen, um direct aus dem Opium salzsaures Morphin zu bereiten, darin bestehend, daſs man, wie ich schon bei der Bereitung der Mekonsäure anführte, die concentrirte syrupdicke Lösung von Opium mit Chlorcalcium zersetzt, die Masse mit ein wenig kaltem Wasser vermischt, die Lösung von dem mekonsauren Kalk ausspreſst, diesen noch weiter mit etwas kaltem Wasser auswäscht, die Flüs-

*) Annales de Ch. et de Ph.

sigkeit abdampft, indem man dabei kleine Stücke von Marmor hineinlegt, um die freie Säure darin zu sättigen, die Flüssigkeit von neugebildetem mekonsauren Kalk abgiefst, und sie dann hinstellt, wobei durch die ganze Masse hindurch salzsaures Morphin anschiefst; indem man sie nun auspreſst, bleibt das Morphinsalz, noch etwas gefärbt, auf dem Seihtuch zurück. Das Ausgepreſste ist eine schwarze, concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche kein Morphinsalz mehr enthält. Das Salz wird bei +15° in Wasser aufgelöst, durch Wolle geseiht, noch mit Chlorcalcium vermischt und von Neuem durch Abdampfen so weit concentrirt, daſs sie beim Erkalten gesteht, während dessen sie beständig umgerührt werden muſs. Aus der Masse wird von Neuem eine Mutterlauge ausgepreſst, welche fast bloſs Chlorcalcium enthält; sie wird aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie von Neuem durch Auspressen von der Mutterlauge befreit wird, die dieſsmal wenig Chlorcalcium, dagegen aber Morphinsalz enthält, welches wieder gewonnen werden muſs. Das noch bräunliche Salz wird von Neuem in kochendheiſsem Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit kohlensaurem Kalk gesättigt, alsdann thierische Kohle zugesetzt und so viel kochendheiſses Wasser beigemischt, daſs die Lösung nicht beim Erkalten krystallisiren kann. Das Gemische wird, indem man es ungefähr +88° heiſs erhält, öfters umgerührt. Nach 24 Stunden ist zwar die Lösung noch nicht farblos, wenn aber die Quantität der Kohle hinreichend war, so wird sie farblos, wenn man nach dem Filtriren ein wenig Salzsäure zusetzt. Die Gegenwart von freier Säure in der Lösung bewirkt auſserdem, daſs das Salz nach dem Einkochen weit

vollständiger herauskrystallisirt. Die Mutterlauge enthält noch Morphinsalz, welches wieder zu gewinnen ist *). Das auf diese Weise erhaltene Morphinsalz enthält zwei Basen, nämlich Morphin und Codein, und beim Niederschlagen mit Ammoniak gibt es ungefähr $\frac{1}{9}$ weniger Morphin, als das Salz, welches durch Vereinigung von gewöhnlichem Morphin mit Salzsäure erhalten wird. Das fehlende $\frac{1}{9}$ ist Codein und bleibt in Gestalt eines Doppelsalzes mit Ammoniak, welches von diesem Alkali nicht zersetzt werden kann, in der Flüssigkeit zurück. Diese Umstände wurden von Robiquet entdeckt, als er die Ursache aufzufinden suchte, warum Gregory's Methode mehr salzsaures Salz gibt, als erhalten wird, wenn auf die gewöhnliche Art das Morphin aus der Opiumauflösung zuerst mit Ammoniak gefällt wird. Robiquet's Versuche geschahen nichts weniger als im Kleinen, sondern mit einer Masse von 100 Pfund Opium.

Das Codein wird auf folgende Art bereitet: Das nach der oben angegebenen Methode erhaltene salzsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Morphin abgeseiht, die Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, bis das überschüssige Ammoniak verschwunden ist, wobei sich noch etwas Morphin abscheidet. Von diesem wird die zurückbleibende Flüssigkeit abfiltrirt und zum Krystallisiren des Salzes abgedampft; alsdann wird sie mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt, welches, unter Entwickelung von Ammoniak, eine zähe, durchsichtige, fast wie Fett aussehende Masse

*) Diese Beschreibung von Gregory's Verfahren findet sich nicht in Robiquet's Abhandlung über das Codein, sondern ist aus einer anderen Abhandlung von demselben im Journ. de Pharm. XIX. 158. genommen.

abscheidet. Diese ist Codein, welches sich allmälig mit Wasser verbindet, aufquillt, erstarrt und zuletzt, nach einigem wenigen Auswaschen mit Wasser, zu Pulver gerieben werden kann. Es wird getrocknet und mit Aether behandelt, welcher einen Theil auflöst, mit Zurücklassung eines anderen, über dessen Natur uns Robiquet in Ungewifsheit läfst. Die Aether-Lösung enthält das Codein. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt es in Gestalt einer dicken, zähen Masse zurück, die, wenn etwas Wasser zur Aether-Lösung gesetzt wird, bald farblose, nadelförmige Krystalle bildet, in die sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Sie sind das Hydrat vom Codein. Es hat folgende Eigenschaften: (Der Geschmack ist nicht angegeben), es schmilzt bei +150° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es ist nicht flüchtig, wird aber durch die Hitze in öligen Streifen auf den kälteren Theil des Apparats getrieben. Auf einem Platinblech kann es entzündet werden und verbrennt mit Flamme, ohne Zurücklassung von Asche. Auf geröthetes Lackmuspapier reagirt es stark alkalisch. 100 Th. Wasser lösen 12,6 Th. bei +15°, 37 Th. bei +43°, und 58,8 Th. bei +100° auf. Diese Auflösung gibt beim langsamen Erkalten durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Form noch nicht bestimmt ist. Kocht man Wasser mit mehr Codein, als es auflösen kann, so schmilzt der Ueberschufs zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit. — Mit den Säuren gibt das Codein neutrale Salze; unter allen krystallisirt das salpetersaure Salz am leichtesten. Von Salpetersäure wird das Codein nicht geröthet und von Eisenoxydsalzen nicht gebläut, wie es mit Morphin der Fall ist; dagegen wird es von Galläpfeltinktur gefällt, was mit Morphin nicht ge-

schicht. Beide haben ziemlich gleiche Sättigungscapacität. 100 Th. Chlorwasserstoffsäure sättigen 783,7 Codein und 788 Th. Morphin. Hiernach ist das Atomgewicht des Codeins 3566,88 (Robiquet berechnet es unrichtig zu 3250,93). Er hat auch eine Analyse des wasserfreien Codeins mitgetheilt, aber ohne anzugeben, wie er es wasserfrei erhalten, und in welchem Zustand er es zum Verbrennungsversuch angewendet hat. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	71,339	31	71,888
Stickstoff	5,353	2	5,371
Wasserstoff . . .	7,585	40	7,572
Sauerstoff . . .	15,723	5	15,169

Nicht ohne Verwunderung bemerkt man diese vortreffliche Uebereinstimmung zwischen dem Versuch und der Formel $C^{31}H^{40}NO^{5}$; dann aber wird das Atomgewicht 3296,206, was allzusehr von dem aus der Verbindung mit Salzsäuregas abgeleiteten abweicht, welches wenigstens eben so leicht genau zu erhalten sein muſs, als die Analyse durch Verbrennung. 100 Th. krystallisirtes Codein enthalten 6,5 p. c. Wasser, entsprechend 2 Atomen. Wie dieſs bestimmt wurde, ist nicht angegeben. Das Codein soll narcotische Eigenschaften haben, jedoch nicht ganz gleich denen des Morphins.

Wenn man analytische Arbeiten der Art antrifft, so fühlt man noch lebhafter den Werth von solchen Männern, die, wie Liebig, stets nach Vervollkommnung der organischen Analyse streben und mit Kritik die übereilten Arbeiten unreifer Analytiker wiederholen und berichtigen.

Narcotin. Robiquet *) hat ferner verschiedene Unter-

*) Annales de Ch. et de Ph.

suchungen über das Narcotin angestellt. Er scheint es sich dabei zum Verdienst zu machen, 2 Monate vor dem Erscheinen des 5ten Theils der französischen Uebersetzung meines Lehrbuchs, den Satz ausgesprochen zu haben, dafs das Narcotin zu den vegetabilischen Salzbasen gerechnet werden müsse, ohne aber dabei zu berühren, vor wie vielen Jahren schon andere Schriftsteller dasselbe behauptet haben. Er führt dann als weniger richtig, oder als solche, die mit seiner Erfahrung nicht übereinstimmen, drei Angaben über das Narcotin in meinem Lehrbuche an; 1) dafs das Narcotin mit Chlorwasserstoffsäure eine nicht krystallisirbare Verbindung gebe. So war bisher die allgemeine Angabe; allein Robiquet hat gezeigt, dafs in der zähen, syrupdicken Flüssigkeit, wie sie gewöhnlich erhalten wird, wenn man sie einige Zeit lang in einem Trockenschrank stehen läfst, Krystallisationscentra entstehen, die allmälig an Umfang zunehmen, so dafs zuletzt die ganze Masse in ein Gewebe von Krystallnadeln verwandelt ist. Nach dem völligen Austrocknen ist die Masse hart und durchsichtig. Wird sie bis zur völligen Sättigung in kochendem Alkohol (von ? spec. Gewicht) aufgelöst, so krystallisirt das Narcotinsalz weit regelmäfsiger, aber die Farbe der Krystalle sticht in's Grüne. 2) Als einen Beweis für die basische Eigenschaft des Narcotins habe ich angeführt, dafs es flüchtige Säuren, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure, bindet (vergl. Th. V. p. 137.). Das letztere Beispiel betreffend, so sagt Robiquet, dafs es unrichtig sei, indem man bekanntlich, nach Pelletier's Vorschlag, Narcotin und Morphin trennen könne durch Auflösung des Gemenges in Essig und Abdampfung, wobei die Essigsäure das Narcotin verlasse, und dieses sich allein absetze. Dasselbe steht

auch in meinem Lehrbuche ausdrücklich bei Acetate narcotique, p. 139., angeführt; allein wer weifs nicht dafs z. B. Chlormagnesium, wenn man seine wäfsrige concentrirte Lösung kochend abdampft, zersetzt wird und Talkerde absetzt. Wenn man gerade so viel Narcotin in concentrirter Essigsäure auflöst, als die Säure zu einer klaren, schleimigen Lösung verwandeln kann, und man diese Lösung, die aus in Essigsäure aufgelöstem essigsauren Narcotin besteht, über Schwefelsäure im luftleeren Raum abdampft, so geht die überschüssige Essigsäure fort, und es bleibt essigsaures Narcotin in Gestalt eines harten, farblosen, klaren, gummiähnlichen, in Wasser wieder vollkommen löslichen Salzes zurück. — 3) Bemerkt Robiquet, hätte ich angegeben, dafs Aether aus dem Opium-Extract, nebst einer anderen braunen Substanz, Narcotin in Verbindung mit einer Säure ausziehe, deren Natur man noch nicht kenne. Hiergegen äufsert Robiquet: „Ich glaube versichern zu können, dafs, ungeachtet die Opiumlösung freie Säure enthält, doch das Narcotin darin vollkommen frei von aller Verbindung ist." — Eine ähnliche Bemerkung ist früher von Pelletier gemacht worden *), der zu zeigen suchte, dafs das meiste Narcotin in freiem Zustand in der Aetherlösung enthalten, und kaum $\frac{1}{20}$ Narcotin mit Essigsäure zu einer löslichen, durch Ammoniak fällbaren Verbindung vereinigt sei. Pelletier vermuthet, diese Essigsäure könne vom Aether herrühren. Ich gebe gern zu, dafs ich, in Betreff der 2ten und 3ten Anmerkung, in meinem Lehrbuche vielleicht die Versuche hätte angeben müssen, auf die ich diese Angaben gegründet hatte; allein Erkennungsversuche können oft für das

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 269.

das eigene Urtheil genügen, ohne von der Art von Vollendung zu sein, die man mit Recht verlangt, wenn sie publicirt werden sollen. Um hier nicht den Zusammenhang von Robiquet's Arbeit zu unterbrechen, verweise ich, in Betreff der Antwort auf den 3ten Punkt, auf die über denselben Gegenstand von Brandes angestellten, weiter unten anzuführenden Versuche.

Robiquet hat ferner auch die Sättigungscapacität des Narcotins untersucht. Zuerst fand er, daſs 1 Th. Chlorwasserstoffsäure von 11 Th. Narcotin gesättigt wird; nachher aber stellte er den Versuch auf eine andere Art an: 5 Grm. aus Alkokol krystallisirtes, bei +110° getrocknetes salzsaures Narcotin wurden zuerst mit kaustischem Kali und hierauf mit Silber gefällt. Dadurch wurden 4,585 Narcotin und 1,615 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,4096 Chlorwasserstoffsäure. Nach dieser Zusammensetzung wird das Atomgewicht des Narcotins 5100,23. Der erste Versuch gibt 4006,43.

Dieselbe Untersuchung hat Liebig gemacht *), auf die Art, daſs er bei +100° eine gewisse Gewichtsmenge Narcotin wasserfreies Salzsäuregas absorbiren lieſs. Dadurch wird das Atomgewicht 4799. Bei einer Berechnung seines im Jahresb. 1832., p. 231., angeführten Verbrennungs-Versuchs, mit der Annahme, daſs das Narcotin auf ein Doppelatom Chlor, welches es in der Salzsäure aufnimmt, Stickstoff zu einem Doppelatom Ammoniak enthalten müsse, fand er das Narcotin aus $C^{40}H^{40}NO^{12}$ zusammengesetzt, oder in 100 Th. aus 65,27 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 3,78 Stickstoff, 25,63 Sauer-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 442.

stoff, was 4684,106 Atomgewicht gibt. Pelletier*) hat diese Analyse im Detail gemacht und 65,16 Kohlenstoff, 5,45 Wasserstoff, 3,31 Stickstoff und 25,08 Sauerstoff gefunden. Dieſs berechnet er zu $C^{34} H^{34} N O^{10}$, was aber ein noch leichteres Atomgewicht geben würde.

Brandes **) hat die Beschaffenheit der Lösung untersucht, die erhalten wird, wenn man Opium mit Aether behandelt. Sie enthält hauptsächlich Narcotin und harzige Materien. Beim Verdunsten krystallisirt der gröſste Theil des Narcotins heraus. Auſserdem wird ein wenig mekonsaures Morphin aus dem Opium ausgezogen, und endlich fand er, daſs das Narcotin eine Säure gebunden enthalte, die eine nähere Prüfung verdient. Er zeigt, daſs das aus der Aetherlösung krystallisirende Narcotin verschieden ist von demselben Narcotin, nachdem man es in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hat, wobei die eigene Säure mit der Salzsäure mit Ammoniak verbunden bleibt. Als er 15 Gr. aus der Aetherlösung krystallisirtes Narcotin mit 50 Gr. liquider Phosphorsäure und 1 Unze destillirte, bis ½ Unze übergegangen war, erhielt er ein auf Lackmuspapier sauer reagirendes Destillat. Salpetersaures Silber wurde davon schwach und mit weiſser Farbe, salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxyd stark gefällt. Von Eisenchlorid wurde es nicht gefärbt oder gefällt. Mit Ammoniak gesättigt und abgedampft, blieb ein Salz in feinen Prismen zurück. Auch mit Baryt gab es ein lösliches, krystallisirendes Salz. — Das Folgende ist eine Vergleichung zwischen Narcotin, welches von dieser Säure befreit ist, und solchem, welches dieselbe enthält.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 271.

**) Annalen der Pharmacie, II. 274.

	Reines Narcotin.	Säurehaltiges Narcotin.
Braucht Wasser von +19°	1500 Th.	25000 Th.
kochendes	600	7000
Alkohol, 77procentig, +20° . . .	19,3	300
Desgl. kochendheifs	5	128
Wasserfreier Alkohol +20	11,9	60
Desgl. kochendheifs	2,0	12
Aether, spec. Gew. 0,73, +19 . . .	20,0	50
Desgl. kochendheifs	12,0	29

Schwefelsäure verbindet sich leicht mit Narcotin. Wird die Säure damit gesättigt, so erhält man nach dem Verdunsten eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die langsam eintrocknet und hart wird. Dieses Salz wurde bei +100° getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und mit Chlorbarium zersetzt. In 100 Th. bestand es aus 89,5 Narcotin und 10,5 Schwefelsäure. Diefs gibt das Atomgewicht zu 1705,5, was nahe $\frac{1}{2}$ von dem von Robiquet gefundenen ist.

Narcéin.

Noch eine andere, wiewohl vergleichungsweise sehr schwache, Salzbasis ist von Pelletier *) im Opium gefunden und Narcéin genannt worden. Dasselbe wird folgendermaafsen gewonnen: Das in Wasser gelöste wäfsrige Opiumextract wird kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Ueberschufs davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden mufs, worauf man die Lösung langsam erkalten läfst; sie setzt dann Morphin mit ganz wenig Narcotin- und Mekonin-Krystallen ab. Die Lösung wird zu einem geringeren Volumen eingedampft, wobei sie noch etwas Morphin gibt. Sie enthält nun Mekonsäure, welche durch Fällung mit

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 248 u. 262.

Barytwasser weggeschafft wird; man filtrirt, fällt die Baryterde mit etwas kohlensaurem Ammoniak, und verdampft die klare Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Indem man sie nun einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen läfst, schiefst das Narcéin an, und die extractartige Masse bekommt ein mufsartiges Ansehen. Durch Auspressen wird das Extract abgeschieden, und die unreinen Krystalle in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, wobei eine schwarze, klebrige Masse ungelöst bleibt. Der gröfste Theil des Alkohols wird durch Destillation abgeschieden; aus der übrig bleibenden Lösung krystallisirt dann das Narcéin. Es ist gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz schneeweifs erhalten werden. Es hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in haarfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Microscop als platte 4seitige Prismen erscheinen. Es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwischen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält und beide vor der Zungenspitze berührt. Bei +14° braucht es 375 Th. Wassers zur Auflösung, von kochendem 275 Th. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in alkoholfreiem Aether, wodurch es leicht von dem in Aether löslichen Mekonin zu reinigen ist. Es schmilzt bei +92°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weifsen, durchscheinenden Masse, die auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigt. Bei +110° wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Man erhält ein saures Liquidum, ein braunes, balsamisch riechendes Brandharz, und zuletzt ein krystallisirtes saures Sublimat, welches mit Eisenoxydsalzen Blau gibt. Pel-

letier hält es für nicht unwahrscheinlich, daſs es Gallussäure sei. Die basischen Eigenschaften des Narcéins sind zu schwach, als daſs es auf Pflanzenfarben reagiren könnte. Von concentrirten Mineralsäuren wird es leicht und schnell zerstört; Salpetersäure färbt dasselbe gelb und bildet zuletzt Oxalsäure in einer bitteren Mutterlauge; sind sie aber mit einer gewissen Menge Wassers verdünnt, so wird das Narcéin hochblau; wird Wasser zugesetzt, so löst es sich ohne Farbe auf. Diese Färbung rührt davon her, daſs das wasserfreie Salz blau ist, was daraus hervorgeht, daſs eine concentrirte farblose Lösung, in die man Chlorcalcium legt, allmälig die Oberfläche des letzteren blau färbt, in dem Grade, als dieses Salz das Narcéinsalz verdrängt. Auch erhält man das Salz blau, wenn die Säure mit Narcéin gesättigt und abgedampft wird; was sich absetzt, ist zuerst röthlich-violett und wird nachher blau. Aus diesen blauen Verbindungen, die farblose Auflösungen geben, wird das Narcéin von Alkali unverändert gefällt. Pelletier erhielt mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure blaue Verbindungen. Mit Pflanzensäuren entsteht kein Blau; aber salzsaures Narcéin wird blau, wenn Krystalle von Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure hinzugesetzt werden, und die Salze dieser Säuren werden von Chlorcalcium gebläut. Pelletier fand das Narcéin zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,73	32	54,08
Wasserstoff	6,52	48	6,62
Stickstoff	4,33	2	3,92
Sauerstoff	34,42	16	35,37.

Von keinem Narcéinsalz ist die Zusammensetzung untersucht, um das Atomgewicht zu contro-

liren, und kein Versuch angestellt zur Bestimmung des Wassergehalts im krystallisirten Narcéin.

Chinin und Cinchonin.

Zur Prüfung der Chinarinde auf ihren Salzbasen-Gehalt sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden *), von denen ich hier zwei, als dem Anschein nach die besten, anführen will: 1) Die von Veltman, besteht in Folgendem: 50 Gran fein gepulverte Chinarinde werden mit eben so viel reinem Quarzsand vermischt und alsdann mit 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 sp. G. und 20 Tropfen Alkohol befeuchtet; dieses Gemenge wird in eine lange Glasröhre gefüllt, die am einen Ende mit Musselin mit Leinenfasern bedeckt, zugebunden ist; auf dieses wird die durchfeuchtete Masse eingepackt und darüber ein Gemische von 1½ Unzen Alkohol (dessen Stärke nicht angegeben ist) mit 20 Tropfen Salzsäure gegossen, mit der Vorsicht, dafs dadurch nicht die Masse aufgerührt wird. Den von Veltman beschriebenen Apparat, um vermittelst eines höheren Drucks den Alkohol hindurch zu treiben, übergehe ich, da ich ihn für überflüssig halte. Nachdem alle Flüssigkeit durchgelaufen ist, kann das im Chinapulver Zurückbleibende ausgeprefst werden, wiewohl es nun ausgewaschen ist. Was nun in der sauren Flüssigkeit aufgelöst ist, wird mit Kalkhydrat ausgefällt; nach 12 Stunden hat die Flüssigkeit ihre braune Farbe verloren, sie wird filtrirt, der Niederschlag mit ein wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und zur Alkohol-Lösung gegossen. Diese, die nun schwach alkalisch ist, wird genau mit Salzsäure neutralisirt, darauf mit Wasser vermischt und der Alkohol abgedunstet, so dafs sich das weiche Harz völlig absondert, welches man abscheidet und aus-

*) Annalen der Pharmacie, III. 12.

wäscht. Die Flüssigkeit wird bis zu 2 Drachmen eingedampft, worauf sie alsdann mit einigen Tropfen kaust. Ammoniaks gefällt wird; der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gewaschen, bei +100° getrocknet und gewogen. Diese Methode wird für diejenige gehalten, die das höchste Resultat gibt. Sie hat aber einen wesentlichen Fehler darin, dafs sie die Salzbasen so leicht mit kohlensaurem Kalk verunreinigt gibt. — 2) Scharlau's Methode, die in Folgendem besteht: 120 Gran grobes Chinapulver werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und so viel Wasser, als zur Bildung eines dicken Breies erforderlich ist, übergossen, dann 12 Stunden lang stehen gelassen und in der Luftcompressionspresse mit 1½ Unzen Wasser ausgezogen. Was durchgeht enthält Gerbstoff und dessen Absatz, Fett, Harz und Chinasäure, verbunden mit Alkali, aber keine der Chinabasen. Der Rückstand wird in derselben Presse mit 4 Unzen +95° heifsen Wassers, welches mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, ausgelaugt, nachdem man diese Flüssigkeit ¼ Stunde lang mit dem Chinapulver in Berührung gelassen hat. Das Durchgehende, was fast farblos ist, wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dann 12 Stunden lang stehen gelassen. Es ist nun klar und farblos, und wird vom Gyps abfiltrirt, der ausgewaschen wird; die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösung mit etwas kohlensäurefreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum genommen und getrocknet. Durch Aether werden die beiden Basen getrennt. Mit Recht dürfte zu bemerken sein, dafs bei dieser Operation die Anwendung der Luftcompressionspresse gewifs nicht zur Erreichung einer

grofsen Genauigkeit beiträgt. Auf diese Weise wurde in grauer Chinarinde 2,92 Procent Cinchonin und 0,2 p. c. Chinin, in Königsrinde 3,32 p. c. Chinin und 0,28 p. c. Cinchonin, in rother Chinarinde 2,17 p. c. Chinin und 1,08 p. c. Cinchonin gefunden.

Cyaneisen-chinin.

Der in Italien gemachte Versuch, cyanwasserstoffsaures Chinin als Arzneimittel anzuwenden, gab Veranlassung, in dieser Hinsicht auch das eisenhaltige cyanwasserstoffsaure Chinin zu versuchen. Ueber seine Bereitung und Eigenschaften sind von Bertazzi *) Versuche angestellt worden. Man vermischt in Pulverform innig 1 Th. schwefelsaures Chinin mit 1½ Th. Cyaneisenkalium, übergiefst das Gemenge mit 6 bis 7 Th. Wasser und erhitzt unter Umrühren bis zum Kochen. Dabei setzt sich das neugebildete Salz auf den Boden und an den Seiten des Gefäfses in Gestalt eines grüngelben, ölartigen Körpers ab. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es mit etwas kaltem Wasser gewaschen; wenn man es in warmem concentrirten Alkohol auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten läfst, so erhält man es in grüngelben Nadeln krystallisirt. Auf diese Weise erhält man ¾ vom Gewicht des schwefelsauren Salzes an Cyanverbindung. Es schmeckt anfänglich nach China und hintennach nach Blausäure. Von warmem Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines unlöslichen und eines löslichen Salzes. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch in der Alkohollösung scheint es sich im Kochen zu zersetzen, indem es theils ein leichtlösliches, weifses, bitteres Salz, welches blausaures Chinin zu sein scheint, und ein grünes schwerlösliches Salz hinter-

*) Pharm. Centralblatt, III. 918.

läſst, welches das Cyaneisen mit weit weniger Chininsalz enthält.

Ueber chinasaures Chinin und Cinchonin hat Baup einige Angaben mitgetheilt *). Das *Chininsalz* braucht bei +11° zu seiner Auflösung 3½ Th. Wasser und 8 Th. 88 procent. Alkohol. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Cinchoninsalz* braucht bei +15° sein halbes Gewicht Wasser. Auch dieses enthält 4 At. Wasser. Aus seiner gesättigten Auflösung in Alkohol krystallisirt beim Erkalten ein glänzendes Salz in kurzen, platten, 4- oder 6seitigen, schief abgestumpften Prismen. Dieses Salz enthält einen Ueberschuſs an Basis, reagirt alkalisch, und die Lösung, woraus es krystallisirt ist, enthält freie Säure. In Wasser ist es sehr leichtlöslich, setzt aber bald etwas Cinchonin ab. Wiewohl sich die Krystalle dieses Salzes nicht sogleich an der Luft, auch nicht in der Wärme verändern, so werden sie doch mit der Zeit vollkommen undurchsichtig. Die Ursache hiervon ist nicht untersucht.

Chinasaures Chinin und Cinchonin.

Im Jahresbericht 1830, p. 222., erwähnte ich, daſs Pelletier und Corriol in einer Sorte Chinarinde, der sogenannten China de Callisaya, eine krystallisirbare Salzbasis entdeckt haben, die mit Schwefelsäure ein neutrales Salz gibt, dessen in der Wärme gesättigte Lösung beim Erkalten gelatinirt. Pelletier **) fügt hinzu, daſs dieses Salz, wenn es überschüssige Säure enthalte, in platten Nadeln krystallisire, und gibt der neuen Salzbase den Namen Aricin. Die Analyse durch Verbrennung gab ihm folgende Zusammensetzung dafür:

Aricin, neue Salzbasis in einer Chinaart.

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 70.

**) A. a. O. pag. 185.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,0	20	70,93
Wasserstoff	7,0	24	6,95
Stickstoff	8,0	2	8,21
Sauerstoff	14,0	3	13,96.

Gewiſs dringt sich Jedem die Bemerkung auf, daſs dieſs ein ungewöhnliches Resultat sei, bei welchem sich alle Zahlen mit geraden, ganzen Procenten endigen; auch hat man keine Controle für die Richtigkeit der Analyse durch Vergleichung mit dem Sättigungsvermögen der Base, ohne die kein analytisches Resultat für ganz zuverlässig angenommen werden kann. — Unter Annahme dessen, was ich im Jahresbericht 1832, p. 232., in Beziehung auf Liebig's Analysen vom Chinin und Cinchonin anführte, daſs beide dasselbe Radical $C^{20}H^{24}N$ haben könnten, im Cinchonin verbunden mit 1, und im Chinin mit 2 Atomen Sauerstoff, findet Pelletier nun im Aricin die darauf folgende Oxydationsstufe, nämlich $(C^{20}H^{24}N)+3O$, was vollkommen mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt. Er fügt hinzu, daſs dieses Verhältniſs von verschiedenen Oxydationsstufen desselben Radicals erkläre, wie diese Basen zusammen in derselben Pflanze enthalten sein können. Daſs hier jedoch kein Zusammenhang der Art obwalte, sehen wir bei den im Opium enthaltenen 4 Basen, wo die Analyse keinen Grund zu einer solchen Vermuthung gibt.

Delphinin u. Solanin.

O. Henry hat das Delphinin und das Solanin analysirt. Folgendes sind seine Resultate:

Delphinin $=C^{52}H^{76}NO^{7}$, Atomgewicht 5334,956.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,24	52	74,62
Wasserstoff	8,87	76	8,90
Stickstoff	3,33	2	3,34
Sauerstoff	13,56	7	13,14.

Solanin $= C^{56} H^{84} N O^{7}$, Atomgewicht 5681,716.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,000	56	75,33
Wasserstoff	9,142	42	9,22
Stickstoff	3,080	2	3,13
Sauerstoff	12,778	7	12,32.

Da das Atomgewicht durch keine Analyse eines Salzes controlirt ist, so ist nicht zu bestimmen, welchen Grad von Zutrauen diese Analysen verdienen.

Corydalin.

Winckler *) bereitet das Corydalin auf folgende Art: Die frische Wurzel von Corydalis tuberosa wird zu Brei gestofsen und ausgeprefst, der Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelsäure vom überschüssigen Bleisalz befreit, wieder filtrirt und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in 12 bis 16 Th. Alkohol von 80 p. c. gelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle digerirt, heifs filtrirt und bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, wobei das Corydalin in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten wird. Mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers wird das Corydalin pulverförmig gefällt. Chlorwasserstoffsaures Corydalin gibt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag, der ein Doppelsalz ist.

Buxin.

Bei einer Analyse der Buchsbaumblätter hat Trommsdorff **) einen Bestandtheil erhalten, der mit dem im Jahresb. 1832, p. 245., erwähnten, von Fauré entdeckten Buxin Aehnlichkeit hat, wiewohl er davon in gewissen Theilen abweicht. Dieser Be-

*) Pharm. Centralblatt, III. 301.

**) Dessen N. Journal, XXV. 2. 66.

standtheil hat alkalische Eigenschaften und gibt mit Säuren nicht krystallisirende Verbindungen.

Durch Reimann's und Posselt's Entdeckung des Nicotins (Jahresb. 1831, p. 193.), und besonders durch Geiger's Entdeckung des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) ist eine ganz neue Klasse von vegetabilischen Salzbasen bekannt worden, die von den krystallisirenden sehr bestimmt unterschieden characterisirt zu sein scheinen und sich dadurch auszeichnen, dafs sie sich unzersetzt verflüchtigen lassen, dafs sie also destillirbar sind.

Daturin. Eine neue Basis der Art, das Daturin, ist von Bley *) in Datura Stramonium entdeckt worden. Es wurde erhalten, als 5 Pfund getrocknete Datura Stramonium mit 1 Pfund Kalkhydrat und einer hinreichenden Menge Wassers destillirt, und das Destillat in einer Vorlage, welche 1 Unze Salzsäure enthielt, aufgefangen wurde. Das Destillat roch stark, bedurfte noch $\frac{1}{2}$ Unze Salzsäure zur Sättigung, wurde durch Destillation bis auf 1 Pfund concentrirt, und dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Hierbei blieb eine grünliche Salzmasse zurück, die mit einem Gemische aus gleichen Theilen Alkohol und Aether ausgezogen wurde. Die spirituöse Lösung wurde abdestillirt. Der Rückstand war in Wasser fast vollkommen löslich. Das trockne Salz wurde in einer Retorte mit concentrirter kaustischer Kalilauge übergossen und zur Trockne destillirt. Das Destillat war farblos, dick, zugleich durchdringend nach Stramonium und nach Ammoniak riechend. Es wurde so lange mit Aether geschüttelt, bis dieser alles Riechende aus dem Wasser aufgenommen hatte. Die Aetherlösung wurde im Wasserbade be-

*) Annalen der Pharm. III. 135.

hutsam abgedampft und hinterliefs ein consistentes Liquidum von folgenden Eigenschaften: Farbe hellgelb, an der Luft dunkler werdend, stärker Geruch nach Stramonium, beifsender, öliger, tabackartiger Geschmack, rothes Lackmuspapier blaufärbend, auf Papier einen verschwindenden Fettflecken bildend. In gelinder Wärme ist es dünnflüssig; es ist entzündlich und verbrennt mit rufsender, leuchtender Flamme. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, und flüchtigen und fetten Oelen. Mit kaustischem Ammoniak gibt es ein linimentartiges Gemische. Von rauchender Salpetersäure wird es in eine braune, weiche, harzige Masse von bitterem Geschmack verwandelt, Chlor zerstört seinen Geruch, und verwandelt es in eine weifse, fettartige Masse. Auf den lebenden Organismus wirkt es giftig. Salze sind nicht damit dargestellt worden.

Atropin u. Hyoscyamin.

Brandes *) hat seine, im Jahresbericht 1833, p. 220., angekündigten Versuche über Atropin und Hyoscyamin ausgeführt. Er fand, dafs die trockne Pflanze bedeutend weniger gibt als die frische, und dafs, wenn aus den trocknen Pflanzentheilen diese Basen erhalten werden sollen, die Saamen am meisten geben, wie es schon Geiger beim Conium gefunden hatte. Die Darstellung ist durchaus dieselbe wie die des Coniins (Jahresb. 1833, p. 220.) weshalb ich sie nicht hier wiederhole. In wasserfreiem Zustand ist das *Atropin* farblos, klar, ölartig, von durchdringendem, widrigem, narkotischem Geruch, und scharfem, brennendem, bitterem, tabackartigem Geschmack, der bis im Gaumen fühlbar ist; auf Papier gibt es einen Fettflecken, der bald verschwindet, aber die Stelle braun färbt. Bei einer Kälte von 10° bis

*) Annalen der Pharm. I. 68, 230 u. 333.

11° wird es weder unklar, noch erstarrt es. Es hat einen ziemlich hohen Siedepunkt, höher als + 169°, so dafs es in einem Bad von Chlorcalcium nicht zum Sieden gebracht werden kann, sondern äufserst langsam überdestillirt. Auf trockne Pflanzenfarben reagirt es nicht, aber wenn ein wenig Wasser hinzukommt, reagirt es stark alkalisch. Durch den Einflufs der Luft wird es allmälig zersetzt und in eine braune, harzartige Substanz verwandelt, wovon weiter unten. Aus diesem Grunde kann es nicht umdestillirt werden, ohne dafs nicht jedesmal eine Portion davon, auf Kosten der im Gefäfse eingeschlossenen Luft, in eine harzartige Masse verwandelt wird, und zwar unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak. Es ist daher wohl möglich, dafs die Pflanzen eine weit gröfsere Menge solcher giftigen Salzbasen enthalten, als sich durch die gegenwärtig angewandten Mittel daraus gewinnen läfst. — Es ist in Wasser löslich, läfst sich aber nicht nach allen Verhältnissen damit vermischen, sondern es scheidet sich der Ueberschufs als Oeltropfen ab, welche, wenn 1 Th. Atropin mit 3 Th. Wassers vermischt wird, zu einer linimentartigen Masse eingemischt werden können. Bei einem gröfseren Zusatz von Wasser wird die Auflösung alsdann klar. Ammoniak macht es leichter löslich. Das Atropin scheint, gleich dem Coniin, eine bestimmte Portion Wasser aufnehmen und sich in Hydrat verwandeln zu können, ohne seine ölartige Beschaffenheit zu verlieren. Alkohol von 70 p. c. löst es leicht auf. Die Lösung ist im ersten Augenblick milchig, klärt sich aber sogleich. Aether löst das Atropin auf und entzieht es der Auflösung in Wasser; ist diese aber sehr concentrirt, so nimmt sie der Aether zu einem linimentartigen Gemische auf. Auch von fetten und flüchtigen Oelen

wird es aufgelöst. — Atropin, welches angefangen hat sich zu zersetzen, wird nicht mehr ganz von Wasser aufgelöst; es bleibt eine Verbindung von Atropin mit der braunen Substanz in Gestalt einer zähen Masse ungelöst, aber von Aether und Alkohol wird es aufgelöst. Das Atropin gibt mit den Säuren eigene Salze, wobei aber das sonderbare Verhalten eintrifft, dafs das mit Säuren gesättigte Atropin, eben so gut wie das freie, der zersetzenden Einwirkung der Luft ausgesetzt ist, weshalb diese Salze beim Verdunsten in der Luft gelb oder braun werden, und nach dem Eintrocknen mit Krystallen von Salmiak gemengt sind. Das eigentliche Atropinsalz ist lange gummiartig und nimmt erst beim völligen Eintrocknen ein krystallinisch körniges Ansehen an. Wenigstens gibt es so Brandes von den Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure an. Keines von diesen Salzen wurde im luftleeren Raum verdunstet, so dafs man nicht weifs, wie sie im unveränderten Zustande beschaffen sind. Sie werden von wasserfreiem und von ätherhaltigem Alkohol aufgelöst, und können dadurch von dem gebildeten Ammoniaksalz befreit werden. Aether löst sehr wenig. — Durch Vereinigung mit Jod wird das Atropin in einen braunen, ölartigen Körper verwandelt, der sich nicht vollständig in Wasser löst und zersetztes Atropin zu enthalten scheint.

Betreffend die bei der Zersetzung des Atropins in der Luft entstehenden Producte, so bilden sich hierbei zwei verschiedene braune Materien. Die eine bildet sich, wenn das Destillat, welches man unmittelbar von der Behandlung der Pflanze mit kaustischem Alkali oder Kalk erhält, mit Schwefelsäure gesättigt und abgedampft, der Rückstand mit äther-

haltigem Alkohol ausgezogen, und das dabei ungelöst bleibende schwefelsaure Ammoniak von Wasser aufgenommen wird. Hierbei bleibt eine braune pulverförmige Substanz zurück, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kohlensaurem Kali wenig, etwas mehr in Ammoniak und in kaustischem Kali vollkommen löslich ist, woraus sie von Säuren gefällt wird, aber so, daſs sie sich bei überschüssig zugesetzter Säure wieder mit brauner Farbe auflöst. Sie ist stickstoffhaltig und riecht im Feuer wie stickstoffhaltige Körper. Brandes hält sie für analog mit Humus; allein dieser löst sich leicht in Ammoniak und kohlensaurem Kali, und fast nicht in Salzsäure.

Die andere braune Substanz bildet sich, theils wenn Atropin für sich destillirt wird, theils beim Verdunsten seiner Salze in offner Luft; in beiden Fällen bleibt sie in Wasser unlöslich zurück. Es hat ein harzartiges Ansehen und riecht im Brennen wie verbranntes Horn, es enthält also Stickstoff; Wasser löst sie in der Kälte nicht und im Kochen nur wenig auf, wobei es sich gelb färbt und alkalisch reagirt. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, allein diese Lösung reagirt nicht alkalisch. Sie verbindet sich mit Säuren zu löslichen Salzen oder Verbindungen, welche nach dem Verdunsten braune, gummiartige, glänzende Massen zurücklassen, die sowohl in Aether als Alkohol löslich sind. Dieser Körper hat also groſse Aehnlichkeit mit Unverdorben's Fuscin, während der zuerst beschriebene viele Eigenschaften von der pulverförmigen Substanz hat, in die das Fuscin durch Einwirkung der Luft verwandelt wird. Diese basische Eigenschaft könnte es erklärlich machen, warum das Atropin durch die Verbindung mit Säuren nicht vor dem zer-

setzen-

setzenden Einfluſs der Luft geschützt wird. Es fehlt überhaupt nicht an Analogie zwischen diesen vegetabilischen Basen und Unverdorben's ölartigen, animalischen Basen, und diese Analogie scheint sich auch auf ihre Zersetzungsproducte zu erstrecken.

Nach Versuchen mit lebenden Thieren ist das Atropin giftig und tödtet in geringen Gaben. Es hat aber nicht die Eigenschaft, die Pupille zu erweitern, die also einem anderen in der Belladonna enthaltenen Stoff angehören muſs. Auch haben wir in mehreren vorhergehenden Jahresberichten andere Bereitungsmethoden angegeben gefunden, nach welchen dieser Körper isolirt worden sein soll.

Hyoscyamin.

Das Hyoscyamin wird entweder aus der frischen Pflanze oder aus dem Samen bereitet, und zwar auf die Art, wie im Allgemeinen diese Basen dargestellt werden. Das Hyoscyamin gleicht im Ansehen, Geschmack und Geruch dem Atropin, nur sind letztere bei ersterem weit widriger. Es schwimmt auf Wasser und reagirt alkalisch, aber erst unter Mitwirkung des Wassers. Was oben über das Verhalten des Atropins bei der Destillation, ferner zu Wasser, Alkohol, Aether und Oelen angeführt ist, gilt vollkommen für das Hyoscyamin, mit dem Unterschied, daſs es in Alkohol und Aether weit weniger löslich zu sein scheint wie das Atropin. Eben so verhält es sich zu Jod. Das Hyoscyamin wird nicht ganz so leicht von der Luft zersetzt wie das Atropin, und erhält sich noch besser in Salzform. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, und können ohne Schwierigkeit farblos und krystallisirt erhalten werden, wiewohl man sie selten frei von gebildetem Ammoniaksalz erhält. Ein Ueberschuſs von concentrirten Mineralsäuren zerstört die Zusammensetzung des Hyoscyamins. Mit Schwefel-

säure und Salpetersäure erhielt Brandes körnig krystallisirte Salze, mit Chlorwasserstoffsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure blättrige, und mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure nadelförmige. Die Bereitungsmethode dieser Salze war folgende: Die Säure wurde mit der Base neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, und diese Auflösung dann freiwillig verdunsten gelassen.

Bei der freiwilligen Zersetzung des Hyoscyamins bilden sich, so viel sich aus der Beschreibung schliefsen läfst, zwei ganz ähnlich beschaffene braune Substanzen, wie beim Atropin angeführt wurden.

Drupacin. Endlich habe ich noch einer vermeintlichen vegetabilischen Salzbasis zu erwähnen, die sich, mit einer gelben Substanz gemengt, aus altem Bittermandelwasser absetzen soll. Buchner nennt sie Drupacin. Die Angaben darüber lassen viel zu wünschen übrig *).

Indifferente Pflanzenstoffe. **Zucker.** Niemann **) hat eine Tabelle ausgearbeitet über den Zuckergehalt der Lösungen von Rohrzucker in Wasser, von 1 bis 70 Procent vom Gewicht der Lösung, bei +18°; woraus folgende Zahlen ausgezogen sind:

Zuckergehalt in Proc. .	5	10	15	20	25	30
Spec. Gew.	1,0179	1,0367	1,0600	1,0830	1,1056	1,1293
Zuckergehalt in Proc. .	35	40	45	50	55	60
Spec. Gew.	1,1533	1,1781	1,2043	1,2325	1,2602	1,2882
Zuckergehalt in Proc. .	65	70				
Spec. Gew.	1,3160	1,3430.				

Wenn man, nach Döbereiner ***), Rohrzucker und Oxalsäure in Pulverform genau und zu

*) Pharm. Centralblatt, III. 196, 416, 509 u. 847.
**) Annalen der Pharm. II. 340.
***) A. a. O. pag. 336.

gleichen Theilen mit einander vermengt und eine Stunde lang in Dampf von kochendem Wasser eingeschlossen hält, so wird das Gemenge bald flüssig und färbt sich zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt schwarzgrün, indem es dabei dickfliefsend wird. Hierbei wird der Zucker vollständig zersetzt. Wird die Oxalsäure mit kohlensaurem Kalk daraus niedergeschlagen, so bleibt eine extractartige Substanz zurück, die keinen süfsen, sondern einen faden, hintennach zusammenziehenden Geschmack hat. Von Alkohol (von 65 p. c.) wird sie in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden; der erstere ist braungelb, extractartig und durch Zinnchlorür nicht fällbar. Der in Alkohol unlösliche ist löslich in Wasser und scheint ein Kalksalz zu sein, enthaltend eine Verbindung von Oxalsäure mit einer organischen Substanz, analog der Acide vegetosulfurique. Mit Honig und Oxalsäure erhält man dasselbe Resultat.

Eigene Zukkerart im Mutterkorn.

Wiggers *) hat eine eigene Zuckerart beschrieben, die im Mutterkorn (Secale cornutum) vorkommen soll, und die man nach einiger längerer Zeit aus dem mit Wasser behandelten, und zur Syrupsconsistenz eingedampften Alkoholextract krystallisirt erhalte. Er bildet geschobene, 4seitige, mit zwei Flächen zugespitzte Prismen, die Zuspitzungsflächen auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Er ist farblos und durchsichtig, in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether; schmilzt, verkohlt sich mit dem Geruch nach gebranntem Zucker, gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, zersetzt aber nicht, wie der Rohrzucker, im Kochen das essigsaure Kupferoxyd. Im Ganzen hat er viel Aehnlichkeit mit dem

*) Annalen der Pharm. I. 173.

Schwammzucker; aber des letzteren Krystallform ist ein rechtwinkliges Prisma.

Gummi.

Die im vorhergehenden Jahresbericht, p. 229., erwähnte Arbeit von Guérin über das Gummi ist nun im Einzelnen bekannt gemacht worden *). Die Wissenschaft hat dadurch nur sehr wenig gewonnen. Als Basis seiner Aufstellung nimmt er an, dafs nichts Anderes für Gummi anzunehmen sei, als was mit Salpetersäure Schleimsäure gibt. Gummiähnliche Körper, denen diese Eigenschaft mangele, seien kein Gummi. Milchzucker, der Schleimsäure gibt, sei eben so wenig Gummi, weil er krystallisirbar ist und aus dem Thierreiche herstammt. Man sieht also, dafs sich das Ganze auf ein völlig künstliches Prinzip gründet. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, dafs er in den 3 verschiedenen Gummata 3 ungleiche Haupt-Gummiarten gefunden habe, nämlich Arabin, die Hauptmasse im arabischen Gummi, Bassorin, die Hauptmasse im Traganth, und Cerasin, welches im Gummi vom Genus Prunus vorkommt.

Die Beschreibung des *Arabins* kommt völlig mit dem überein, was wir längst vom arabischen Gummi wissen. Guérin hat hierbei keine neue Eigenschaft entdeckt, keinen neuen Character hinzugefügt, wenn man nicht den halbausgeführten, ohne Resultat für oder wider gebliebenen Versuch, das Gummi in Zukker zu verwandeln, ausnimmt. Von 100 Th. Arabin und 400 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. erhält man 16,88 Schleimsäure und etwas Oxalsäure. Mit mehr Salpetersäure erhält man weniger Schleimsäure und mehr Oxalsäure. Da nach Guérin das arabische Gummi aus 79,4 Arabin, 3 Asche und 17,6 Wasser besteht, so kann man dieses Gummi als den

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 248.

Prototyp des Arabins betrachten. Nach seiner Analyse, deren Einzelnheiten nicht angegeben sind, die nicht durch Verbindung des Gummi's mit unorganischen Basen controlirt ist, besteht das Arabin aus 43,81 Kohlenstoff, 6,20 Wasserstoff und 49,85 Sauerstoff $=C^6 H^{10} O^5$. Diese Zahlen weichen zwar nur sehr unbedeutend von den von mir gefundenen ab, allein diese Abweichung ist doch wesentlich; denn ich habe die Sättigungscapacität des Gummi's bestimmt, die ein wenig mehr ist als $\frac{1}{11}$ von dem von Guérin gefundenen Sauerstoffgehalt, was aber ausweist, dafs das Atom des Gummi's nicht 5 oder 10 Atome Sauerstoff enthalten kann. Guérin's Resultat ist ganz dasselbe, welches ich für den von chemisch gebundenem Wasser befreiten Rohrzucker gefunden habe. Meine Analyse vom Gummi geschah sowohl mit Gummi aufser Verbindung, als auch mit dem mit Bleiessig gefällten Gummi, getrocknet im luftleeren Raum bei +100°. Ich bekam 1 p. c. Sauerstoff und 1 p. c. Kohlenstoff weniger. Guérin scheint sich das Verdienst zuzuschreiben, das Gummi besser getrocknet zu haben als Andere. Er gibt den Wassergehalt des Gummi zu 17,6; ich fand ihn 17, folglich kann zwischen uns kein wesentlicher Unterschied durch besseres Trocknen von seiner Seite entstanden sein. Vom Arabin gibt er drei Species an, Gummi arabicum, Gummi Senegal, welches letztere eben so rein ist und dieselben Bestandtheile hat, und Leinsaamenschleim. Die Behandlung dieses letzteren zeigt, mit welchen Ansichten diese Arbeit ausgeführt ist. Der Rückstand nach der Extraction des Leinsaamens mit Wasser wurde im Wasserbade eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, und das Resultat wird mitgetheilt, ungeachtet es sich ergab, dafs beim Wiederauflösen

30 p. c. einer im Wasser unlöslichen stickstoffhaltigen Materie zurückbleibt. Die Auflösung wurde wieder eingetrocknet und durch Verbrennung analysirt. Die Substanz bestand aus $C^6 H^9 O^6$, enthielt aufserdem 1 p. c. Sticktoff, und gab nach dem Verbrennen 18½ p. c. Asche, die abgerechnet ist, die aber der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk bestand, ohne dafs es Guérin eingefallen zu sein scheint, dafs die Kohlensäure in diesen Salzen, nicht im Gummi enthalten gewesen ist, und dafs die Base entweder mit Gummi oder mit Pflanzensäure verbunden gewesen war. Guérin's Versuch ist also ohne allen Werth. Uebrigens gab das letztere in Wasser lösliche Gummi 14½ p. c. Schleimsäure.

Das Bassorin hat seinen Prototyp im Bassoragummi, aus welchem man es erhält, wenn dasselbe so lange mit kaltem Wasser ausgezogen wird, als dieses noch etwas auflöst, worauf man es abtropfen und im Wasserbade trocknen läfst. 100 Th. davon geben mit 1000 Th. Salpetersäure von 1,4, 22,61 Th. Schleimsäure. Es besteht aus 37,28 Kohlenstoff, 6,85 Wasserstoff und 55,87 Sauerstoff $= C^{10} H^{22} O^{11}$. Hierbei ist eine kleine Portion Asche abgerechnet, bestehend aus phosphorsaurem Kalk, Thonerde, Kieselerde, Talkerde und Eisenoxyd. Das Bassoragummi besteht aus 61,31 Bassorin, 11,20 Arabin, 5,6 Asche, 21,89 Wasser. Das Arabin daraus analysirte er besonders, und diefs gab sein formgemäfses Resultat, ungeachtet es mit löslichem Alkali und Erdsalzen verunreinigt war, die nicht weniger als 6½ p. c. Asche gaben. Das Traganthgummi enthält 33,10 stärkehaltiges Bassorin, 53,3 Arabin, 11,10 Wasser, 2,5 Asche. Betrachtet man ein aufgequollenes Traganthgummi unter dem Mikroskop, so sieht man darin Kü-

gelchen, von denen einige rund sind. Diese sind Stärke und werden von Jod blau; andere sind länglich und werden nicht blau. Diese scheinen Bassorin zu sein. Keiner dieser Theile wird im Kochen aufgelöst. Der Theil des Traganthgummi's, den man Bassorin genannt hat, gibt mit Salpetersäure 22,53 p. c. Schleimsäure. Er bestand nach der Analyse aus $C^9 H^{22} O^{11}$. Er wurde von Jod gebläut und hielt eine unbestimmte Quantität Stärke, wurde aber dennoch durch Verbrennung analysirt. Der Theil, der Arabin genannt ist, gab richtig die Formel $C^6 H^{10} O^5$, obgleich er 11½ p. c. Asche, bestehend aus kohlensaurem Alkali und kohlensaurer Erde, gab.

Das Cerasin ist, wie erwähnt, in dem von Prunusarten abstammenden Gummi enthalten, und wird daraus wie das Bassorin aus dem Bassoragummi bereitet. Es gleicht dem Bassorin in den meisten seiner Verhältnisse, unterscheidet sich aber davon in dreierlei Hinsicht: 1) dafs es zwar in kaltem Wasser unlöslich ist, dafs es sich aber nach langem Rühren zu Arabin auflöst, was nach Guérin's Erfahrung das Bassorin nicht thun soll; 2) dafs es mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure nur 14½ p. c. Schleimsäure gibt, und 3) dafs es absolut gleiche Zusammensetzung mit dem Arabin hat. Guérin glaubt sogar, dafs das Arabin ursprünglich Cerasin gewesen sei, welches in den warmen Klimaten, wo das arabische Gummi gesammelt wird, durch die Sonnenwärme in Arabin verwandelt werde. Das Kirschgummi besteht aus 34,90 Cerasin, 52,10 Arabin, 12,00 Wasser, 1,00 Asche. Ferner untersuchte er das Gummi vom Aprikosen-, Pflaumen-, Pfirsich- und Mandelbaum, ohne Arabin und Cerasin von einander zu trennen; allein durch Verbrennung bekam er dessen ungeachtet die Formel $C^6 H^{10} O^5$ für alle.

Guibourt *) hat einige, meist mikroskopische Untersuchungen über einige Gummiarten angestellt; nämlich über gomme pseudo-adragante, ou de sassa, g. adragante, g. de bassora, g. lignirode. Er schliefst mit der Erklärung, mit den Ansichten von Guérin in Widerstreit zu sein. Im Betreff des Einzelnen verweise ich auf die Abhandlung.

Eigene Säure aus Gummi und Zucker mit Chlor.

Simonin **) hat gezeigt, dafs das Gummi, indem es durch eine länger fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas zerstört wird, sich in eine eigene, nicht krystallisirende Säure verwandelt. Man sättigt die so erhaltene saure Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkhydrat, welches die neue Säure niederschlägt. Man wäscht vom Niederschlag das Chlorcalcium, zersetzt das Kalksalz mit Schwefelsäure, und erhält dadurch eine nicht krystallisirbare Säure. In starkem Alkohol ist sie schwerlöslich, in schwächerem löslicher. Mit Kalkerde gibt sie ein lösliches Neutralsalz, welches dem äpfelsauren Kalk sehr ähnlich ist und von überschüssiger Kalkerde gefällt wird. Diese Säure wird von Bleizucker, nicht aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Sie gleicht der Aepfelsäure, ist aber nicht so sauer. Vielleicht ist sie ein Gemenge derselben mit Gummi. Mit Zucker und Chlor soll eine ähnliche Säure erhalten werden.

Gummihaltige Concretion in der Wurzel von Rumex acutus.

Bley ***) hat eine in braunen Klümpchen in der Wurzel von Rumex acutus vorkommende Concretion untersucht. Sie bestand aus 64 p. c. Gummi und 12 p. c. Pflanzenschleim, das übrige war Wasser, Harz und Fett.

---

*) Journal de Ch. med. VIII. 419.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 319.

***) Trommsdorff's Journ. XXV. 2, 68

Liebig *) hat einige Thatsachen über das Inulin aus den Georginenwurzeln mitgetheilt, die angeführt zu werden verdienen. Man bereitet daraus das Inulin gerade so wie die Kartoffelstärke. Man zerreibt die Wurzeln zu einem Brei, legt diesen auf ein Haarsieb, und läfst so lange einen dünnen Wasserstrahl darauf fliefsen, als noch das Wasser milchig abläuft. Das Inulin setzt sich als ein blendend weifses Pulver allmälig zu Boden und die Flüssigkeit läfst sich davon abgiefsen. Es wird noch einige Mal mit frisch aufgegossenem Wasser umgerührt und wieder absetzen gelassen, bis das darüber stehende Wasser vollkommen klar ist. Wenn sich das Inulin, wie es zuweilen geschieht, schwer absetzt, so erhitzt man das Wasser mit demselben zum Kochen, wodurch das Pflanzeneiweifs gerinnt, welches man abschäumt. Nach einigen Tagen setzt sich das Inulin wieder ab. Liebig ist der Meinung, das Inulin könnte dem Landmann nützlich werden, da die Georginen gut gedeihen und reiche Ausbeute geben. Mit Hefe soll das Inulin, nach Liebig, unmittelbar in Gährung kommen und einen fuselfreien Branntwein geben.

Inulin.

Th. de Saussure **) hat seine im Jahresbericht 1822, p. 102., angeführten älteren Versuche über das Verhalten der Oele zu Sauerstoffgas erneuert. Er hatte damals gefunden, dafs ein Oel, wenn es Monate lang mit Sauerstoffgas in Berührung gewesen war, ohne von demselben mehr als das 1- bis 2fache Volumen in dieser Zeit absorbirt zu haben, auf einmal das Gas sehr rasch zu absorbiren anfing und selbst das 60fache Volumen davon auf-

Oele. Verhalten der fetten und flüchtigen Oele zu Sauerstoffgas.

*) Archiv der Pharmacie, II. 235.

**) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 225.

nahm, was alsdann allmälig wieder aufhörte. Er hatte damals nicht bemerkt, dafs sich zugleich noch etwas anderes als Kohlensäuregas bildete. In den nun angestellten Versuchen fand er, dafs sich zugleich Wasserstoffgas entwickelt habe. Die Zeit, in welcher die stärkere Absorption des Oels anfängt, wird nicht von der äufseren Temperatur bestimmt, denn sie findet eben so gut bei +10° als bei +23° statt. Sie tritt nach 5 bis 7 Monate langer Berührung des Gases mit dem Oel ein, und während der vorhergehenden Zeit absorbirt das Oel zuerst nichts, dann immer mehr, jedoch so wenig, dafs es bis zur Maximumzeit höchstens ein gleiches Volumen Sauerstoffgas aufgenommen haben kann, wodurch es alsdann die Veränderung erlitten hat, die seine fernere Vereinigung mit Sauerstoff bestimmt. Während der ungleich lang dauernden stärkeren Absorption saugen ungleiche Oele ungleiche Mengen von Sauerstoff ein. Mandelöl nahm innerhalb 2 Monate täglich sein halbes Volumen auf, Baumöl in einem Monat täglich ein Viertel seines Volumens, Hanföl sein 3faches Vol. in einem Monat, und Nufsöl sein 8faches Vol. in einer Woche. Dieser höchste Zustand von Wirksamkeit dauert ungefähr eine Woche unverändert und nimmt allmälig ab. Die trocknenden Oele sind nach beendigter Absorption farblos, weniger leicht fliefsend und in hohem Grade ranzig. Es ist in der That Schade, dafs de Saussure das so veränderte Product nicht weiter chemisch untersucht hat. Die trocknenden Oele werden gallertartig und geben auf Papier keinen Fettflecken mehr.

Flüchtige Oele verhalten sich in der Hinsicht wie die fetten, dafs sie nach einer gewissen Zeit Sauerstoffgas stärker absorbiren; allein die Menge, die sie dann aufnehmen, variirt sehr. Bei Laven-

delöl dauerte das Maximum der Wirksamkeit eine Woche, und fing schon den dritten Tag, nachdem das Oel mit dem Gas in Berührung gekommen war, an. Es nahm täglich sein 7faches Volumen Sauerstoffgas auf. Beim Citronenöl trat das Maximum erst nach einem Monat ein, dauerte 26 Tage, und das Oel nahm täglich sein doppeltes Volumen Sauerstoffgas auf. Das Maximum des Terpenthinöls kam erst nach 5 Monaten und dauerte einen Monat lang mit täglich einer Absorption von einem gleichen Volumen. Das Petroleum erlitt nach 6 Jahren in Sauerstoffgas eine so geringe Veränderung, daſs sie für nicht betrachtenswerth zu halten ist. Folgende Tabelle zeigt das Einzelne der Resultate.

Fette Oele.

Name des Oels.	Dessen Quantität.		Dauer der Absorption.	Entwickelt hat sich während dieser Zeit		Menge von aufgesogenem Sauerstoffgas in C. C.
	In Cubik-Centimeter.	In Grammen.		Kohlensäuregas in C. C.	Wasserstoffgas in C. C.	
Feinstes Baumöl	3,725	3,43	4 Jahr	81,7	23,2	380
Süſs-Mandelöl .	3,725	3,41	4 Jahr	96,0	20,4	427
Hanföl	3,725	3,47	4 Jahr	90,7	26,4	620
Wallnuſsöl	3,725	3,46	11 Monat	77	unbest.	578
Flüchtige Oele.						
Lavendelöl	3,725	3,26	2 J. 10 Mon.	82,6	6,9	443,5
Citronenöl	3,725	3,19	3 J. 6 Mon.	61,9	10,8	534
Terpenthinöl . .	3,725	3,208	3 J. 6 Mon.	66	20,5	475
Petroleum	2,145	1,62	6 Jahr	1,3	unbest.	9,4

Wirkung von salpetriger

Boudet *) hat die Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Oele untersucht, anfangs zunächst in

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 391.

Säure auf fette Oele.

der Absicht, näher auszumitteln, was bei der Poutet'schen Probe der Baumöl-Verfälschung (Jahresbericht 1822, p. 101.) vorgeht. Die Probe besteht darin, daſs das der Verfälschung verdächtige Oel mit einer kaltbereiteten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt wird, wodurch reines Baumöl nach einer gewissen Zeit erstarrt, ein verfälschtes aber langsamer und weniger vollständig erstarrt. Boudet fand, daſs dieses von einer Portion salpetriger Säure herrühre, die im Salz enthalten ist, und daſs es nicht statt findet, wenn diese entfernt ist, so daſs also das Quecksilbersalz keinen Theil daran hat. Dagegen kann dieselbe Erstarrung von salpetriger Säure hervorgebracht werden, wenn z. B. rauchende Salpetersäure mit ein wenig schwächerer Salpetersäure vermischt, mit einem Oel umgerührt, oder wenn Baumöl über Quecksilber der Einwirkung von Stickoxydgas, zu dem man allmälig das halbe Volumen Sauerstoffgas hinzuläſst, ausgesetzt wird. Die Gase werden absorbirt und das Oel ist nach einiger Zeit erstarrt. Die Erstarrung selbst beruht nicht auf einer Verbindung mit salpetriger Säure, denn man findet den festen Körper nicht damit verbunden, und eben so wenig auf einer durch die salpetrige Säure bewirkten Oxydation, denn schweflige Säure bewirkt ganz dieselbe Veränderung. Auch beruht sie nicht auf der Menge der Säure, denn schon $\frac{1}{100}$ vom Gewicht des Oels rauchender Säure ist hinreichend, diese Veränderung hervorzubringen, die sich nur langsamer einstellt und später beendigt ist, wenn die Quantität der Säure gering war. Mit so viel Säure, daſs das Oel sie zu zersetzen anfängt, wird die Erscheinung gänz verfehlt, wenn nicht die Einwirkung der Säure sogleich durch viel hinzugegossenes Oel gedämpft wird. Gleichwohl

entsteht, mit $\frac{1}{4}$ Procent vom Gewicht der Säure an Oel, keine sichtbare Veränderung; mit $\frac{1}{2}$ Proc. gesteht die Masse nach $7\frac{1}{2}$ Stunden, mit 1 Proc. nach 2 Stunden und 10 Minuten, und mit 3 Proc. nach 1 Stunde und 13 Minuten. Diese Veränderung ist auch von einer Veränderung der Farbe des Oels begleitet; diese ist zufällig, und mit Alkohol läfst sich das Färbende aus der erstarrten Masse ausziehen. Auf Elain übt die salpetrige Säure ganz dieselbe Wirkung wie auf Stearin aus, so dafs von beiden derselbe Körper hervorgebracht wird. Die Oele, mit denen Boudet dieses Erstarrungs-Phänomen erhielt, waren, nach der Ordnung der Schnelligkeit, womit es eintrat, folgende *): Das Oel von Acacia-Nüssen erstarrte in 43 Minuten, Baumöl in 73, Haselnufsöl in 1 Stunde und 43 Min., Bittermandelöl desgl., Ricinusöl in 10 Stunden und 3 Minuten, und Kolsaöl in 40 Stunden. Leinöl, Hanföl, Wallnufsöl, Mohnöl und Buchennufsöl erstarrten nicht. Daraus scheint zu folgen, dafs diese Eigenschaft nicht den trocknenden Oelen angehöre, wovon jedoch das Ricinusöl, wie überhaupt von den Oelen, eine Ausnahme macht.

Die Ursache dieser Erstarrung der Oele ist die Bildung eines eignen Körpers, den Boudet *Elaïdin* nennt, und von dem er annimmt, dafs er in allen derselbe sei (ausgenommen im Ricinusöl, worin er verschieden ist), und dafs er sich durch einen Einflufs der salpetrigen oder schwefligen Säure bilde, der analog mit dem sei, wodurch Stärke von Säuren in Gummi und Zucker verwandelt werden. Die

*) Zur Erstarrung wurden auf 100 Gran Oel 12 Gran einer Salpetersäure angewendet, die 3 Gran wasserfreie salpetrige Salpetersäure enthielt.

nicht trocknenden Oele nehmen durch diese Verwandlung eine gelbe oder grünliche Farbe und den Geruch nach Axungia nitrica an, und setzen auf ihrer Oberfläche eine leichte weiſse Efflorescirung ab. Das Ricinusöl erstarrt sehr spät, wird gelblich, halbdurchsichtig, wachsähnlich, und scheint Streifen einer verwirrten Krystallisation zu enthalten. den Körper, der sich im Ricinusöl bildet, nennt Boudet *Palmin*. Durch gröſseren Säure-Zusatz läſst sich die Erstarrung des Ricinusöls nicht beschleunigen, denn setzt man mehr als 5 Proc. hinzu, wobei es nach 7 Stunden erstarrt, so können im Oel leicht solche Veränderungen entstehen, daſs man wenig oder kein Palmin erhält. Mit 33 Proc. Säure erhält man eine schmierige Masse, die sich erhitzt und kein Palmin gibt.

Thierisches Fett erleidet durch salpetrige Säure eine ähnliche Solidification; das Product davon ist aber nicht von Boudet untersucht worden.

Elaïdin. Die näheren Untersuchungen über das Elaïdin hat Boudet nur mit dem aus dem Baumöl dargestellten ausgeführt. Man erhält es am besten auf folgende Art: Man destillirt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte und fängt die so entwickelte Säure in einer Vorlage auf, die eben so viel Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. als das Bleisalz betrug enthält; hierdurch bekommt man aus dem Bleisalz $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Säure salpetrige Säure. Von dieser Säure kann man $\frac{1}{2}$ bis 3 Procent vom Gewicht des Baumöls anwenden und schüttelt damit das Baumöl von Zeit zu Zeit, bis es zu erstarren anfängt, worauf man es in Ruhe läſst. Die erstarrte Masse erhitzt man mit Alkohol von 0,833 so, daſs sie farblos wird; nach Abgieſsung des Alkohols und nach dem Trocknen breitet man sie auf Löschpapier und preſst sie aus, wodurch sich

eine geringe Menge eines liquiden, ölartigen Körpers in das Papier zieht. Dieser liquide Körper, der eben so neu und interessant wie das Elaïdin sein kann, scheint nicht Boudet's Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. Die ausgepreſste Masse ist Elaïdin. Es ist weiſs, fettartig, schmilzt bei +36°, röthet nicht Lackmuspapier und ist in Wasser unlöslich; kochender Alkohol von 0,8935 spec. Gew. löst dem Gewicht nach $\frac{1}{2}$ Procent auf, welches beim Erkalten der Flüssigkeit dieselbe trübt, ohne zu krystallisiren. In Aether ist es nach allen Verhältnissen löslich. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Nachdem die erste Hälfte übergegangen ist, hat man ein gelbliches Destillat erhalten, welches beim Erkalten butterartig erstarrt und aus Brandölen besteht, die eine krystallisirende Säure enthalten, die auch durch Verseifung des Elaïdins erhalten wird. In der zweiten Hälfte bekommt man ein brauneres Liquidum, welches Benzoësäure enthält (von Boudet Acide sebaçique genannt). In der Retorte bleibt sehr wenig Kohle. Das Verhalten des Elaïdins zu concentrirten Säuren ist nicht angegeben. Von Alkalien wird es, vor der Reinigung mit Alkohol, ziegelroth, welche Farbe nur von der Reaction des Alkali's auf den Farbstoff herrührt. Das reine Elaïdin wird nicht davon gefärbt, aber allmälig verseift. 4 Th. Elaïdin mit 1 Th. Kalihydrat oder Natronhydrat und 2 Th. Wasser verseifen sich leicht, unter Bildung von Oelzucker. Das Elaïdin wird dabei in eine eigenthümliche fette Säure, die *Elaïdinsäure*, verwandelt. Die Seife ist, besonders in warmem Wasser, löslich, scheidet sich aber aus der Lösung ab, wenn man diese mit Kochsalz sättigt.

Elaïdinsäure.

Die Elaïdinsäure wird erhalten, wenn eine warme Auflösung dieser Seife mit überschüssiger Salzsäure

versetzt wird. Die fette Säure scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus den Destillationsproducten des Elaïdins wird sie erhalten, wenn die zuerst übergegangene Hälfte auf Löschpapier gelegt und das Brandöl ausgepreſst, die Säure in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Sie bildet kleine glänzende Schuppen, ähnlich der Borsäure.

Die so erhaltene Säure ist wasserhaltig und enthält 2,56 p. c. Wasser oder 1 Atom, welches nur durch Zusatz einer Basis abscheidbar ist. Sie schmilzt bei +44° und ist dem gröſseren Theile nach unverändert destillirbar. Alkohol von 0,833 und darüber vermischt sich nach allen Verhältnissen damit, so, daſs schon von 1 Th. Alkohol 5 Th. Elaïdinsäure flüssig werden. Eben so verhält sie sich zu Aether. In der Wärme zersetzt sie kohlensaure Salze und verbindet sich mit der Base. Sie enthält keinen Stickstoff. Ihre Sättigungscapacität, aus der Analyse des Silbersalzes bestimmt, ist 2,395, wobei jedoch ein Fehler vorgekommen sein muſs, da der bei derselben Analyse gefundene Wassergehalt um $\frac{1}{4}$ zu niedrig ausgefallen ist. Die elaïdinsauren Alkalien werden erhalten durch Digestion der Säure mit überschüssigem kohlensauren Alkali, Eintrocknen damit und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Blättchen anschieſst. Auch in kochendem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig, z. B. nur $\frac{1}{1000}$ Salz, so ist sie in der Wärme klar, setzt aber beim Erkalten kleine Schuppen eines dem Margarin ähnlichen sauren Salzes ab. Das *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniak-Salz* verhalten sich einander ziemlich gleich.

gleich. Das *Talkerdesalz* scheidet sich schwer aus der Flüssigkeit ab, worin es jedoch nicht löslich zu sein scheint. Es ist selbst in Alkohol schwerlöslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher als das vorhergehende. Die Salze mit Quecksilberoxyd und mit Silberoxyd sind unlöslich.

Palmin.

Aus dem Ricinusöl erhält man das Palmin auf dieselbe Art, wie das Elaïdin aus dem Baumöl, nur erfordert die Bereitung längere Zeit. Es besitzt andere Eigenschaften als das Elaïdin. Die Art seiner Reinigung ist nicht angegeben, wenn sie nicht darunter verstanden ist, dafs es sich aus einer gesättigten Auflösung in kochendheifsem Alkohol in opalinischen, nicht im Mindesten krystallinischen Körnern, die sich auspressen lassen, absetzt. Es ist völlig weifs, wachsähnlich, und riecht eigenthümlich. Es schmilzt zwischen +62° und 66°. In Alkohol leichtlöslich; bei +30° nimmt Alkohol von 0,833 sein halbes Gewicht davon auf, kochender Alkohol weit mehr, Aether fast nach allen Verhältnissen. Bei der Destillation gibt es keine Säure von der Beschaffenheit wie die, welche sich durch Verseifung daraus bildet; sondern die erste Hälfte ist ein eignes, bräunliches, flüchtiges Oel, welches etwas nach Palmin riecht. Alsdann bläht sich die Masse in der Retorte auf, und ist dann von gleicher Natur, wie die, welche unter gleichen Umständen von unverändertem Ricinusöl erhalten wird. Beim Umdestilliren mit Wasser gibt das braune Oel dasselbe flüchtige Oel, welches man von Ricinusöl erhält, und auf dem Wasser bleibt ein saures Fett, welches in Alkohol und in verdünntem kaustischen Kali löslich, aber nicht weiter untersucht ist, als dafs es nicht die Säure enthält, die durch Verseifung des Palmins gebildet wird.

Mit kaustischem Kali verseift sich das Palmin leicht, und verbreitet dabei stark seinen eigenthümlichen Geruch. Die Seife ist in Alkohol und in Wasser löslich, und kann durch Kochsalz daraus abgeschieden werden. Wird diese Verbindung in kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so erhält man *Palminsäure*, die mit Wasser ausgewaschen und darauf ausgepreſst wird. Durch Auflösung in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kann sie krystallisirt erhalten werden. Bisweilen scheidet sich ein Oel ab, welches eine Verbindung der Säure mit Alkohol zu sein scheint und auf der Flüssigkeit schwimmt. Es erstarrt früher oder später zu einer unregelmäſsig krystallisirten Masse, während dagegen ein anderer Theil ganz regelmäſsig aus dem Alkohol krystallisirt. Sie bildet strahlenförmig vereinigte Gruppen von Nadeln. Schmilzt bei +50°. Bei der Destillation wird der gröſsere Theil davon in dasselbe flüchtige Oel verwandelt, welches bei der Destillation des Palmins entsteht, und es geht kaum $\frac{1}{10}$ der Säure unverändert über. Sie löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Alkohol von 0,916 löst bei +50° $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Palminsäure auf. Sie röthet stark Lackmuspapier und zersetzt in der Wärme kohlensaure Alkalien. Die krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, welches letztere auf 100 Th. Säure 3,875 ausmacht. Die Sättigungscapacität der Säure, bestimmt nach der Analyse des Silbersalzes, ist 3,432. Die neutralen Salze der Palminsäure mit Alkalien werden wie die elaïdinsauren bereitet; sie krystallisiren aber nicht und reagiren alkalisch. Mit Ueberschuſs an Säure erhält man sie aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt. Mit Kalkerde, Talkerde, Bleioxyd und Kupferoxyd gibt sie, durch doppelte Zer-

Palminsäure.

setzung, Salze, die mehr oder weniger in kochendem Alkohol löslich sind und aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung besser als durch Abkühlen der gesättigten Lösung erhalten werden. Das Talkerdesalz ist in warmem Alkohol leichtlöslich, reagirt alkalisch und schmilzt unter +100°. Das Kupferoxydsalz ist grün und wird, wenn es lange mit Alkohol gekocht wird, unter Absetzung von Kupferoxyd zersetzt. Das Silberoxydsalz ist in Alkohol und Wasser unlöslich, wird aber von Ammoniak gelöst.

Ranziges Fett.

Saladin *) bemerkt, dafs ranziges Fett eine Säure enthalte, die die Eigenschaft hat, aus einer Lösung von Jodkalium Jod abzuscheiden, und dabei zugleich ein margarinartiges, schimmerndes, gelbliches Salz in feinen Schuppen niederzuschlagen. Diese Beobachtung verdient Aufmerksamkeit. Saladin's Erklärung, dafs das Verhalten von einer höheren Oxydationsstufe der Essigsäure herrühre, verdient keine Beachtung.

Palmöl.

Das Oel von Avoira Elais, welches unter dem Namen Palmöl im Handel vorkommt, ist in neuerer Zeit zu harter und weicher Seife angewendet worden, die aber wegen ihrer dunkelgelben und selbst röthlichen Farbe und ihres eigenen Geruchs keinen besonderen Absatz bekam. Zier **), der einige Versuche mit diesem Oel anstellte, hat gefunden, dafs es im geschmolzenen Zustande, nach denselben Principien wie das Rüböl, mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt, so wie es auch durch blofse Erhitzung klar und farblos erhalten werden kann. Zier läfst das geschmolzene und geseihte Oel in einem

*) Journ. de Ch. med. VIII. 325.
**) Buchner's Repert. XLIII. 211.

dünnen Strahl über eine etwas geneigte, von unten erhitzte Eisenplatte fliefsen, von der es hierbei klar und farblos abläuft. Er fand, dafs es dabei eine ziemlich hohe Temperatur verträgt, etwas Sauerstoffgas aufsaugt und Dämpfe von einer Säure ausdunstet, die er für eine, durch flüchtiges Oel verunreinigte Essigsäure hält. Bei der Destillation des Pal[illegible] erhält man eine im Brandöl aufgelöste eigene Säu[illegible] Dieselbe kann krystallisirt erhalten werden. [illegible] Verhältnisse sind noch zu wenig untersucht. Se[illegible] das frische, so wie das gebleichte Oel ist sa[illegible] Diese Säure, die sich durch Alkohol ausziehen [illegible] soll nach Zier ebenfalls eine eigne Säure sein, [illegible] schieden von der eben erwähnten, die er Pal[illegible] säure nennt, und die sich im Oel wieder sehr [illegible] von Neuem bildet, nachdem man die erste Por[illegible] weggenommen hat.

Wachs aus Lärchenschwamm.

Trommsdorff *) hat aus dem Lärc[illegible] schwamm ein wachsartiges Fett ausgezogen; er[illegible] hielt es, als das Alkoholextract mit Wasser be[illegible] delt, und das Ungelöste, was aus diesem Wachs [illegible] Harz bestand, mit einer geringeren Menge Alk[illegible] von 83 p. c. ausgekocht wurde, welcher das [illegible] mit Hinterlassung des Wachses auflöste. Es b[illegible] 7,8 p. c. vom Gewicht des Lärchenschwamms. [illegible] ist ein weifses, leichtes Pulver, ohne Geruch [illegible] Geschmack, welches beim Erhitzen nicht vo[illegible] men flüssig wird, sondern eine zähe Masse [illegible] die bald zersetzt zu werden anfängt. Es ver[illegible] mit klarer Flamme, gibt bei der trocknen De[illegible] tion kein Ammoniak, ist in Wasser, Alkohol, Ä[illegible] und fetten und flüchtigen Oelen unlöslich. Von[illegible] centrirten Säuren wird es wenig oder nicht [illegible]

*) Dessen N. Journal, XXV. 1. 193.

dert; von kaustischen Alkalien wird es zu einer bräunlichen, schäumenden Flüssigkeit aufgelöst, aus der es unverändert gefällt wird. Mit kohlensaurem Alkali kann es, ungefähr wie Wachs, zu einer schleimigen Masse verbunden werden.

Cerin, Ceraïn und Myricin.

Ettling *) hat das Cerin und Myricin aus Bienenwachs analysirt. Das Cerin wurde aus dem Wachs mit Alkohol ausgezogen. Es war krystallinisch, farblos und wurde so lange geschmolzen erhalten, dafs alles Wasser davon abdunsten konnte. Es gab 78,8624 Kohlenstoff, 13,4887 Wasserstoff und 7,6470 Sauerstoff. Aus dem Cerin wurde alsdann Ceraïn bereitet, indem ersteres verseift, die Masse eingetrocknet, gepulvert, das margarinsaure Salz mit kaltem Alkohol ausgezogen, und darauf der Rückstand zuerst mit Wasser, alsdann mit Salzsäure und Wasser ausgekocht, getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, und beim Erkalten krystallisiren gelassen wurde. Die Krystalle wurden im Sandbade geschmolzen, um sie von Feuchtigkeit zu befreien. Zwei Analysen gaben:

Kohlenstoff	80,44	79,50
Wasserstoff	13,75	13,89
Sauerstoff	5,81	6,61.

Das Myricin, oder der in Alkohol von 0,833 unlösliche Theil des Wachses, wurde in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst; nachdem es sich daraus beim Erkalten abgesetzt hatte, wurde es ausgeprefst, geschmolzen und analysirt. Sein Erstarrungspunkt war +58°. In zwei Analysen gab es:

Kohlenstoff	81,15	80,01
Wasserstoff	13,75	13,85
Sauerstoff	5,10	6,14.

*) Annalen der Pharmacie, II. 265.

Dieses Resultat ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Die Mittelzahl dieser Analysen stimmt mit der Formel $C^{18}H^{38}O^{7}$ folgendermaafsen überein:

	Mittelzahl.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	80,275	18	80,328
Wasserstoff . . .	13,809	38	13,843
Sauerstoff . . .	5,916	7	5,829.

Diese Körper scheinen demnach isomerisch zu sein, und vielleicht besteht einer von ihnen, oder auch beide, aus $C^{18}H^{36}O^{6}+\dot{H}$.

Flüchtige Oele, Kupfergehalt darin.

Böhm *) hat eine interessante Beobachtung bei einem kupferhaltigen Oel von Pfeffermünze gemacht. Es wurde, in Folge von Unreinheit des Kühlapparats, durch aufgelöstes Kupferoxyd smaragdgrün erhalten. In einer verkorkten Flasche wurde diese Farbe nach einiger Zeit olivengrün, und nach einigen Monaten war diese Farbe wieder verschwunden und das Oel blafsgelb. Es hatte nun einen gelben, pulverförmigen Niederschlag abgesetzt, der Kupferoxydul enthielt. Als das Oel wieder dem Einflufs der Luft ausgesetzt wurde, färbte es sich von Neuem, zuerst olivengrün, alsdann smaragdgrün, welche Farbe in einer verschlossenen Flasche nach einiger Zeit wieder verschwand. Diefs beweist, dafs nicht allein Kupferoxyd, sondern auch Kupferoxydul von flüchtigen Oelen aufgelöst gehalten werden könne, und dafs sich diese Lösung von Neuem in der Luft oxydirt, und diese wiederum vom Oel zu Oxydul reducirt werden kann.

Cubebenöl.

Müller **) erhielt bei der Destillation des flüchtigen Oels aus Cubeben ein Stearopten, welches sich nach Kurzem in Krystallen daraus absetzte. Es

*) Buchner's Repert. XXXIX. 264.

**) Annalen der Pharm. II. 90.

war in Alkohol löslich und krystallisirte daraus in geschobenen 4 seitigen Tafeln von $\frac{1}{4}$ Zoll Länge, die nach Cubebenöl rochen, sich leicht sublimirten, in siedendem Wasser schmolzen, ohne aufgelöst zu werden, von Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst wurden, und sich in der Kälte mit concentrirter Essigsäure zu einem öligen Liquidum verbanden, woraus sie durch Sättigung der Säure mit Alkali wieder erhalten wurden. Von kaustischem Alkali wurden sie im Kochen etwas aufgelöst, und krystallisirten daraus beim Erkalten.

Campher u. Stearopten der sauerstofffreien Oele.

Unsere Kenntnisse von den sauerstofffreien flüchtigen Oelen, von mehreren starren flüchtigen Oelen und vom Campher hat Dumas unter richtigere theoretische Gesichtspunkte zu fassen gesucht *). Er bemüht sich zu zeigen, dafs die in Frankreich am allgemeinsten vorkommende Art von Terpenthinöl, die aus Terpenthin von Pinus Picea und Maritima abstammen soll, keinen Sauerstoff enthalte, wie aus Oppermann's Analyse (Jahresb. 1833, p. 232.) hervorgehen würde, von der er anzunehmen scheint, dafs sie vielleicht mit einer anderen Terpenthinölart angestellt sei. Er fand es aus 88,4 Kohlenstoff und 11,6 Wasserstoff zusammengesetzt, was $C^{10}H^{16}$ ist. Diefs sucht er ferner dadurch zu beweisen, dafs er das spec. Gew. des Terpenthinölgases bestimmt und zu 4,764 gefunden hat; denn er findet auf der anderen Seite, dafs 10 Volumina Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, 4,763 wiegen. (In dieser Berechnung ist das Kohlenstoffvolumen so angenommen, dafs 1 Volumen Kohlensäuregas 1 Vol. Kohlenstoff enthält. Gewöhnlich

Terpenthinöl, Zusammensetzung.

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 225.

wird es für ½ Vol. angenommen.) Ferner hat er die Zusammensetzung des Citronenöls analysirt, worin er ebenfalls 88,45 Kohlenstoff und 11,46 Wasserstoff fand, $=C^{10}H^{16}$, welches demnach völlig dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl hätte. Weiter erinnert Dumas, dafs der ölartige Körper, von dem Oppermann gezeigt hat, dafs er sich aus dem mit Salzsäure gebildeten sogenannten künstlichen Campher durch Basen abscheiden lasse, nach Oppermann's Analyse ebenfalls aus 88,47 Kohlenstoff und 11,5 Wasserstoff oder $C^{10}H^{16}$ bestehe. Oppermann gibt wirklich dieses Verhältnifs an, berechnet es aber zu $C^{12}H^{9}$, aus dem Grunde, dafs nur dieses, aus einer solchen Zusammensetzung folgende Atomgewicht mit der bei der Analyse in der Verbindung gefundenen Menge Chlors vereinbar sei. Diese Differenz zwischen der Zusammensetzung der Chlorverbindung und dem Resultat von der Verbrennung des ölartigen Körpers hätte ins Reine gebracht zu werden verdient. Dumas nimmt den Verbrennungsversuch für den richtigeren an. Diese Verbindung, $C^{10}H^{16}$, nennt derselbe Camphogen, und er sucht zu beweisen, dafs 1 At. davon mit 1 At. Sauerstoff den gewöhnlichen Campher, und mit 1 Doppelatom Chlorwasserstoffsäure den mit Terpenthinöl und Salzsäure hervorgebrachten künstlichen Campher bilde. — Darauf kommt er zur Analyse des künstlichen Camphers, wodurch dieses Verhältnifs erwiesen werden soll; diese gab nach 4 Analysen die Formel $C^{10}H^{16}O$.

Citronenöl, Zusammensetzung.

Camphogen u. Campher.

	Gefunden.				Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,51	80,10	78,51	79,50	10	79,28
Wasserstoff	10,35	10,52	10,12	10,46	16	10,35
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	10,04	1	10,37.

Eine Analyse des aus Lavendelöl krystallisirenden Körpers gab so gut wie absolut dieselben Zahlen, wie die aus der Formel berechneten. — Ferner analysirte Dumas das aus Pfeffermünzöl krystallisirende Stearopten, und fand es aus $C^{10}H^{20}O$ zusammengesetzt.

Campher aus Lavendelöl.

Stearopten aus Pfeffermünzöl.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,61	10	77,3
Wasserstoff	13,09	20	12,6
Sauerstoff	9,3	1	10,1.

Demzufolge also der Pfeffermünzcampher, wenn er so genannt werden darf, 2 Atome Wasserstoff mehr als gewöhnlicher Campher enthält.

Auch das Anis-Stearopten wurde analysirt; es bestand aus $C^{10}H^{12}O$.

Anis-Stearopten.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,35	10	81,40
Wasserstoff	8,26	12	7,98
Sauerstoff	10,39	1	10,62;

also ein sogenannter Campher, der 4 Atome Wasserstoff weniger als der gewöhnliche enthält.

Diese Zusammenstellungen sind ohne allen Zweifel von großem Interesse, sie sind selbst sehr verleitend, aber je mehr sie dieſs sind, um so nothwendiger wird es, sich dadurch nicht eher für überzeugt zu halten, als bis sie auf eine Weise bestätigt sind, die keine Zweifel mehr läſst. Gegenwärtig noch ist der Unterschied zwischen Dumas's und Liebig's *) Analysen vom Campher, zusammengelegt mit den bis zu 1½ Procent gehenden Differenzen im Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt, in den von Dumas selbst angeführten vier Analysen, ein Beweis, daſs die Analyse des Camphers noch nicht bis zu dem Grad von

*) Jahresb. 1832, pag. 261.

Sicherheit gebracht ist, welcher zur Entscheidung der Frage erforderlich wäre. Liebig's Analyse der Camphersäure nähert sich sehr einer Verbindung von 1 At. Camphogen mit 5 At. Sauerstoff. Es fehlt darin bloſs 1 Atom Wasserstoff. Oppermann's Untersuchung über die Zusammensetzung des künstlichen Camphers betreffend, so ist dabei ein besonderes Gewicht auf die Bestimmung des Chlorgehalts darin zu legen. Wie die Resultate bis jetzt ausfielen, sind sie nicht besonders günstig für Dumas's Annahme. Dagegen stimmen sie wohl mit der Idee überein, daſs derselbe Körper, der nach Liebig's Analyse mit 1 Atom Sauerstoff verbunden im Campher enthalten ist, sich mit einem Doppelatom Chlorwasserstoff im künstlichen Campher verbunden findet. Wollte man dieſs mit reinem Aether und mit wasserstoffsäurehaltigem Aether in Analogie bringen, so ergäbe sich hier die Abweichung, daſs es beim Aether nicht Sauerstoff, sondern Wasser ist, was die Wasserstoffsäure vertritt, so daſs also im künstlichen Campher ein Doppelatom Wasserstoff zu viel enthalten ist, um dieser Vergleichung entsprechen zu können. Ich brauche nicht daran zu erinnern, wie leicht interessante theoretische Ansichten die Resultate von Versuchen determiniren mit ersteren übereinzustimmen, und brauche nicht an die Nothwendigkeit zu erinnern, daſs dasselbe von jedem Anderen, der die Analyse mit gehöriger Geschicklichkeit anstellt, erhalten werden muſs, bevor man die Theorie für richtig halten kann. Dumas gibt an, daſs er seine Eleven, Jaquelin und Laurent, beide unbekannt mit seinen eignen Resultaten, seine Analysen vom Campher habe wiederholen lassen, und daſs ihre Resultate mit den seinigen übereingestimmt haben. Ich lasse den Werth der Analysen dieser

jungen Chemiker dahingestellt sein; wenn aber die Resultate des Meisters selbst unter sich nicht hinlänglich übereinstimmend waren, so kann die Bestätigung Jener es nicht mehr sein, und der Gegenstand muſs vorläufig als unentschieden betrachtet werden.

Vermehrte Löslichkeit des Camphers in Wasser durch Basen.

Man hat angegeben, daſs, wenn man Wasser mit Campher und kaustischer oder kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurer Talkerde zusammenreibe, ersteres 3 bis 4 Mal mehr Campher auflöse, als es allein aufzulösen vermag *).

Jalappeharz mit Lärchenschwammharz verfälscht.

Trommsdorff **) hat gezeigt, daſs das Jalappeharz zuweilen mit einem aus dem Lärchenschwamm ausgezogenen Harz verfälscht werde. Am Ansehen ist diese Verfälschung nicht zu entdecken, aber mit Terpenthinöl läſst sich das Lärchenschwammharz ausziehen, selbst wenn das Jalappeharz nicht mehr als 10 Procent davon enthält. Das Lärchenschwammharz gehört zu den elektronegativeren, und seine Lösung in Alkohol röthet das Lackmuspapier. Trommsdorff macht auf dieses Harz, als auf ein leicht abführendes Mittel, aufmerksam.

Meccabalsam.

Bonastre ***) hat frischen Meccabalsam und einen anderen Balsam untersucht, von dem er vermuthet, daſs er ursprünglich Meccabalsam gewesen sei, und der von dem bekannten Alterthumsforscher Champollion d. j. aus Aegypten mitgebracht worden war. Im frischen Balsam fand er 10 Procent flüchtiges Oel, farblos und klar, von einem angenehmen, aber etwas terpenthinartigen Geruch, von scharfem, kühlendem, nicht im Geringsten bitteren Geschmack, 0,876 spec. Gewicht, löslich in 12 Th.

*) Journal de Pharm. XVIII. 467.

**) Trommsdorff's Journal, XXV. 2. 193.

***) Journ. de Pharm. XVIII. 94 u. 333.

kaltem Alkohol, nicht bei —12° erstarrend, mit Schwefelsäure rothwerdend, mit Alkalien nicht verbindbar; ferner 4 Proc. eines in Akohol und Wasser löslichen, braunen Extracts von besonderer Bitterkeit, 70 p. c. eines in Alkohol löslichen sauren Harzes, welches nicht hart erhalten werden konnte, sondern klebrig blieb, 12 p. c. eines weifsgrauen, steifen Harzes, welches in der Wärme erweicht und nicht hart und pulverförmig zu erhalten ist, nicht löslich in kaltem, wenig in kochendem Alkohol, aber leicht löslich in Aether; 3 p. c. eines unbestimmten sauren Körpers, und 1 p. c. fremder Einmengung. — Für den Fall man den Verdacht hat, für Meccabalsam Canadischen Balsam bekommen zu haben, gibt Bonastre den Unterschied an, dafs das nach der Abdestillirung des Oels vom Canadischen Balsam zurückbleibende Harz trocken und pulverförmig erhalten werden kann, und zwar sowohl der in kaltem Alkohol lösliche, als der darin weniger lösliche Theil, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist. Der aus Aegypten mitgebrachte antike Balsam war in einer thönernen enghalsigen Flasche von gewöhnlicher, antik-ägyptischer Töpferwaare enthalten, die mit einem aus feinem Leinen dicht zusammengewundenen, und aufserdem mit einem blaurandigen Zeug überbundenen Pfropf verschlossen war. Der Balsam war zu consistent, um ausfliefsen zu können, was erst beim Erwärmen bis zu +25 bis 30° erfolgte. Er war braun, klar und enthielt weifse krystallinische Körnchen. Er roch in der Wärme angenehm, kalt war er geruchlos; bei der Destillation gab er kein flüchtiges Oel, und enthielt ziemlich viel freie Essigsäure. Das Harz darin war weich, und hinterliefs mit kaltem Alkohol viel weniger ungelöst, als der frische Balsam. Der weifse krystallinische Körper

zeigte in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit dem krystallinischen, harzartigen Körper, welcher sich in den Harzen des Genus Amyris findet.

Catechu.

Nees v. Esenbeck *) hat gezeigt, dafs die im vorigen Jahresbericht, p. 250., erwähnte krystallinische Substanz im Catechu, am meisten in dem sogenannten Gambir-Catechu, dem zunächst in dem Bengalischen, und am wenigsten oder wenig in dem von Bombay enthalten ist. Er vermuthet dessen ungeachtet, dafs keine dieser Catechuarten von Areca Catechu, sondern dafs alle drei, nach verschiedenen Bereitungsmethoden, von Nauclea Gambir erhalten werden. Die Darstellungsart des krystallinischen Körpers besteht darin, dafs man das Catechu mit Aether auszieht, diesen abdestillirt, und den Rückstand, der schuppige Krystalle enthält, mit kaltem Wasser behandelt, worin diese schwerlöslich sind; nachdem man sie mit kaltem Wasser abgespült hat, löst man sie in wenigem heifsen Wasser auf und läfst sie krystallisiren. Es sind kleine, nadelförmige, verwebte Krystalle von weifser Farbe mit einem Stich ins Rothe, was sich nicht durch Blutkohle entfernen läfst. Sie schmecken zusammenziehend, röthen Lackmus, schmelzen wie Harz, und geben bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser wenig, leicht in warmem löslich, welche Auflösung an der Luft gelb wird. In Alkohol, sowohl reinem als wäfsrigem, leichtlöslich, welche Auflösung sogleich gelb wird. Ferner löslich in Essigsäure, Ammoniak und kohlensaurem Kali. Die beiden letzteren Auflösungen werden bald rothbraun. Diese Substanz fällt schwach die Leimauflösung, färbt aufgelöste Eisensalze grün, wobei sie die oxydhal-

*) Buchner's Repert. XLIII. 337.

tigen fällt, nicht aber die oxydulhaltigen; sie fällt ferner eine Lösung von Bleizucker, reducirt aufgelöste Silbersalze und fällt die Goldauflösung rothbraun. Es ist nicht angegeben, wie sie sich zu verdünnten Säuren verhält; ob sie beim Verbrennen Asche hinterläfst u. dergl. m., was für die richtige Kenntnifs dieser Substanz von Wichtigkeit wäre. Nees v. Esenbeck schlägt dafür den Namen *Katekin* oder *Nauclein* vor.

Cautschuck. Lüdersdorff *) hat recht wichtige Angaben über die Behandlung des Cautschucks zu technischen Zwecken mitgetheilt; ich werde hier davon das Einzelne mittheilen, was zur wissenschaftlichen Kenntnifs dieser Substanz gehört. — Lüdersdorff geht von der Ansicht im Allgemeinen aus, dafs das Cautschuck in den Flüssigkeiten, womit man es gewöhnlich behandelt, nicht auflöslich sei, sondern dafs es darin nur aufquelle, ganz so wie Tragantschleim in Wasser; als Beweis dafür gibt er an, dafs, wenn man Cautschuck in alkoholfreiem Aether habe aufquellen lassen, bis man das Ganze zu einer liquiden Masse umschütteln kann, und man diese dann auf einen porösen Körper, Thon, Löschpapier oder dergl. lege, so werde der Aether eingesogen und das Cautschuck bleibe consistenter zurück. Allein wenn auch diese Ansicht im Ganzen richtig ist, so stimmt es doch nicht mit dem Verhalten überein, dafs das, was eingesogen wird, reiner Aether ist, sondern es ist diefs eine sehr dünne Auflösung von Cautschuck in Aether. Nach Behandlung des Cautschucks mit vielem Aether kann man eine filtrirte Auflösung bekommen, die nach dem Abdampfen eine Cautschuckhaut zurückläfst. Ferner bemerkt er, dafs man zur Auflösung

*) Pharm. Centralblatt, III. 672.

des Cautschucks zu technischem Zweck sehr wohl flüchtige Oele anwenden könne, dafs dieselben aber frisch rectificirt und vollkommen frei von aufgelöstem Harz sein müssen, da dieses es gerade sei, was zur Zerstörung der elastischen Eigenschaft des aufgelösten Cautschucks beitrage. Gleichwohl fand er, als Cautschuck in von Harz befreiten flüchtigen Oelen aufgelöst wurde, dafs, nachdem das Oel abgedunstet war und einen elastischen Ueberzug von richtig beschaffenem Cautschuck hinterlassen hatte, dieser bald anfing zu erweichen, vom Finger Eindrücke anzunehmen, und zuletzt klebrig, halbflüssig, zähe und spröde zu werden. Diesem kann, nach seinen Versuchen, vollkommen dadurch vorgebeugt werden, dafs 100 Th. Oel, namentlich ein frisch rectificirtes Terpenthinöl, und 3 Th. gepulverter Schwefel unter beständigem Umrühren in einer Retorte so lange bis zu + 112° erhitzt werden, bis aller Schwefel aufgelöst ist, das man alsdann 5 Minuten lang sieden und darauf erkalten läfst, wobei ein Theil des aufgelösten Schwefels wieder herauskrystallisirt. Das Terpenthinöl kann man auch dadurch vom Harz reinigen, dafs man es, vor der Auflösung des Schwefels, mit 75procentigem Alkohol schüttelt. In dem klaren, gelben, schwefelhaltigen Oel wird nun zerschnittenes Cautschuck aufgelöst, entweder von solchen Scheiben, die im Handel Gummispeck heifsen und welches am tauglichsten ist, oder auch von Flaschen, nur müssen die ungleichen Arten nicht zusammengenommen werden. Die Verhältnisse sind, nach ungleichem Bedarf, auf 1 Th. Cautschuck, 2, 3 bis 10 Th. flüchtiges Oel; das letztere, wenn die Lösung mit dem Pinsel aufgestrichen werden soll. Man läfst das Cautschuck bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen aufschwellen, bis es alles Oel ein-

gezogen hat, und zerarbeitet dann die Masse durch Reiben, bis sie vollkommen homogen geworden ist. Bei der Anwendung kann sie durch Einreibung von pulverförmigen Farben gefärbt werden. In Betreff der technischen Details verweise ich auf die Abhandlung.

Lactucarium. Buchner *) hat das Lactucarium von Lactuca virosa untersucht und einen daraus gezogenen bitteren Bestandtheil beschrieben, der den wirksamen Stoff darin auszumachen scheint, und den er Lactucin nennt. Um ihn zu erhalten, wird das Lactucarium mit Wasser ausgezogen und der in Alkohol lösliche Theil des Wasser-Extracts mit Barytwasser versetzt, um überschüssige Säure wegzunehmen und es alkalisch zu machen, darauf eingetrocknet und mit Aether behandelt, welcher das Lactucin auszieht. Nach dem Abdampfen bleibt es als eine saffrangelbe, geruchlose, aber intensiv bitter schmeckende Masse von körniger, nicht krystallinischer Beschaffenheit zurück. In der Wärme wird es zersetzt, noch ehe es zu schmelzen anfängt, und riecht dann empireumatisch balsamisch. In Alkohol ist es sehr löslich und mit gelber Farbe; Aether löst nicht ganz so viel davon, und kaltes Wasser nur eine geringe Menge. In verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, löst es sich nicht ganz so leicht, wie in Alkohol, und in kaustischem Ammoniak nicht viel mehr als in Wasser. Mit Eisen- und Quecksilber-Salzen gibt es keine bemerkenswerthe Reactionen, aber von Gerbstoff wird es gefällt. Im Uebrigen fand Buchner, dafs der Milchsaft von Lactuca virosa nach dem Eintrocknen in warmer Luft 0,555 Lactucarium hinterläfst; dieses enthält $18\frac{2}{3}$ p. c. Lactucin,

*) Dessen Repertor. XLIII. 12.

tucin, nebst Harz, Wachs, Gummi und einer stickhaltigen, (zymomartigen) Substanz; — kein Cautschuck. Dem Wasser, womit es destillirt wird, ertheilt es einen eignen Geruch.

Leroy *) macht auf zwei Sorten Lactucarium, die in Frankreich im Handel vorkommen, aufmerksam. Die eine wird von Lactuca sativa erhalten, wenn sie noch nicht zum Blühen gekommen ist, und soll hauptsächlich Cautschuck oder eine cautschuckähnliche Substanz enthalten. Die andere Art wird aus den Blüthenstengeln erhalten, enthält wenig von jener Substanz, und wird für die eigentlich als Arzneimittel anwendbare Art betrachtet.

Aqua destillata Lactucae.

In der französischen Pharmacie wird ein über die frischen Stengel von Lactuca sativa destillirtes Wasser angewendet **). Man nimmt 1 Th. blätterfreie, frische Stengel und 2 Th. Wasser, und destillirt 1 Th. davon ab. Dieses Wasser hat einen stark narkotischen Geruch, der aber nach einigen Monaten verschwindet. Da der Lattich, so viel man bis jetzt weifs, kein flüchtiges Oel enthält, so wäre es von Interesse, den in diesem Wasser enthaltenen Körper concentriren und näher studiren zu können. Diese Substanz scheint bedeutende chemische Verwandtschaften auszuüben. Wenn man, nach Mouchon's ***) Angabe, 1 Th. Opium mit 4 Th. Wasser auszieht, und zu der so erhaltenen Lösung 25 Th. Lactucawasser setzt, so werden aus ersterer ungefähr 0,4 vom Gewicht des angewandten Opiums an Stoffen gefällt, die für nicht wirksame Bestandtheile des Opiums gehalten werden. In der Lösung bleibt

*) Journ. de Ch. med. VIII. 242.
**) Journ. de Pharm. XVIII. 699.
***) A. a. O. pag. 72.

der Morphingehalt, und nach dem Filtriren dampft man sie zu einer Art gereinigten Opiumextracts ab. Dieses Verhalten verdient untersucht zu werden.

Mekonin. Noch ein anderer Stoff ist im Opium entdeckt worden. Er ist nicht basisch, aber krystallisirbar, und hat den Namen Mekonin erhalten. Er ist zuerst von Dublanc d. j. *) beobachtet worden, der jedoch eigentlich ein Gemenge von Narcéin und Mekonin, das er nicht scheiden konnte, erhalten zu haben scheint, denn seine Beschreibung des von ihm gefundenen Stoffs ist auf beide etwas passend, aber nicht auf beide einzeln. Couërbe **) schied den neuen Stoff richtig ab, beschrieb seine Eigenschaften und gab den Namen. Ich übergehe den von ihm angegebenen, umständlichen und verwickelten Darstellungsprozeſs, und führe hier die von Pelletier in seiner weiter unten anzugebenden Abhandlung über die Analyse des Opiums angegebene Methode an. Das Mekonin wird bei dem Prozeſs erhalten, dessen ich bei der Bereitung des Narcéins erwähnte, theils aus der krystallisirten Masse, die während der Abkühlung der in der Wärme mit Ammoniak gefällten Opium-Infusion anschieſst, unter welchen Krystallen sich etwas Mekonin befindet, theils und vornehmlich aus der abgetropften und von den Narcéinkrystallen ausgepreſsten Mutterlauge. Sie wird etwas weiter eingedampft und dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, welcher Mekonin, etwas Narcotin und einen ölartigen Körper auszieht. Beim Verdunsten des Aethers bleiben diese Stoffe zurück. Mit kochendem Wasser wird das Mekonin ausgezogen, und Narcotin und der fette Körper bleiben zurück. Aus

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 17.

**) A. a. O. pag. 44. und LI. 337.

der wäßsrigen Lösung wird das Mekonin krystallisirt, und durch wiederholtes Auflösen in kochendheifsem Wasser und Krystallisiren wird es farblos erhalten. — Das Mekonin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es ist geruchlos, und zeigt anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack. Es schmilzt bei +90°, läfst sich aber bis zu +75° abkühlen, ehe es erstarrt, worauf es wie ein starres Fett aussieht. Bei +155° destillirt es unverändert über. Es wird von 18,56 Th. kochenden Wassers aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten der Lösung so, dafs die übrigbleibende Flüssigkeit nur 1 Th. Mekonin auf 265 Th. Lösung enthält. In kochendem Wasser schmilzt es, ehe es sich auflöst, zu öligen Tropfen. Es wird von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen aufgelöst, und setzt sich aus allen krystallisirt ab. Von Salzsäure und Essigsäure wird das Mekonin ohne Zersetzung aufgelöst. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es auf eine merkwürdige Weise zersetzt. Eben so von Chlor. Von kaustischem Kali und Natron wird es mehr als von Wasser aufgelöst, und daraus durch Säuren gefällt. Ammoniak scheint nicht darauf zu wirken. Wird es in einer kochendheifsen Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd, die Couërbe nicht von gleicher Zusammmensetzung erhielt. Bei einem Versuch enthielt die Verbindung 39 p. c. Bleioxyd, und bei einem anderen kaum 8 p. c. Nach einer Mittelzahl von 4 nahe übereinkommenden Analysen wurde das Mekonin zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittelzahl der Analysen.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	60,247	9	60,234
Wasserstoff .	4,756	9	4,742
Sauerstoff . .	34,997	4	35,023

Schwefelsäure verhält sich folgendermaafsen [zu] Mekonin: Mit ihrem halben Gewicht Wasser ver[-] dünnt, löst sie das Mekonin ohne Farbe auf, w[ird] aber die Lösung verdunstet, so sieht man bei [einer] gewissen Concentration grüne Streifen sich darin [bil-] den, und zuletzt wird die Flüssigkeit grasgrün. [Sie] enthält nun kein Mekonin mehr, sondern einen [an-] deren, auf dessen Kosten gebildeten Stoff. W[ird] die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, so wird [sie] rosenroth, aber nach Abdunstung des Alkohols [wie-] der grün. Wird sie mit Wasser vermischt, so [wird] der aufgelöste Stoff in braunen Flocken gefällt, [und] die filtrirte Flüssigkeit ist rosenroth. Beim Abd[am-] pfen wird sie wieder grün, und mit Wasser sch[lägt] sich mehr braune Substanz nieder. Dagegen [fällt] Ammoniak nichts aus der rothen Flüssigkeit, de[ren] Farbe dadurch erhöht wird. Die niedergeschlag[ene] braune Substanz ist in Schwefelsäure mit grüner, [und] in Alkohol und Aether mit dunkler Rosafarbe lö[s-] lich. Aus der Alkohollösung wird sie von Zin[n-,] Blei- und Thonerdesalzen als Lackfarbe niederge[-] schlagen.

Salpetersäure verändert das Mekonin sogleich, indem sie es zu einem gelben Liquidum auflöst, wel[-] ches durch Wasser gefällt wird. Wird die Lös[ung] im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so erh[ält] man eine zuletzt geschmolzene Masse, welche bei[m] Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese wird von k[o-] chendem Wasser gelöst und krystallisirt daraus bei[m] Erkalten in gelben, regelmäfsigen Krystallen. A[uch] von Aether und Alkohol wird sie gelöst, aus deren

gesättigten warmen Auflösungen sie sich in Krystallen absetzt. Aether benimmt ihr die gelbe Farbe in dem Grade, dafs einige Tropfen davon die Alkohollösung bleichen und man daraus dann farblose Krystalle erhält. Sie bildet lange, 4seitige Prismen mit quadratischer Basis, und krystallisirt am regelmäfsigsten aus Alkohol. Bei +150° schmilzt sie, und bei +190° sublimirt sie sich theilweise unverändert, und theilweise zersetzt sie sich mit dem Geruch nach Blausäure. So viel sich aus dem angeführten Versuch beurtheilen läfst, ist dieser Körper einer von den sauren salpetersäurehaltigen Verbindungen, wozu die Indigsäure, Welters Bitter u. a. gehören. Von warmen Säuren wird er aufgelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten. Mit den Alkalien verbindet er sich zu leichtlöslichen Salzen von gelbrother Farbe; von Säuren wird er daraus unverändert niedergeschlagen. Dieser saure Körper fällt die Eisensalze mit rothgelber, und die Kupfersalze mit grüner Farbe. Er besteht, nach einem einzigen Verbrennungsversuch, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,76	18	49,63
Wasserstoff	4,78	21	4,72
Stickstoff	9,50	3	9,57
Sauerstoff	35,96	10	36,26.

Aber der Analytiker hegt selbst den Verdacht, dafs diese Analyse nicht correct genug sei.

Chlor, wenn man es bis zur vollen Sättigung durch geschmolzenes Mekonin leitet, färbt dasselbe zuletzt blutroth und erhöht seinen Schmelzpunkt. Ob sich dabei Salzsäure bilde und weggehe, ist nicht angegeben. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch und mit gelbrother Farbe. Das Mekonin hat dabei um ⅛ an Gewicht zugenommen. Der

neue Körper wird fast nicht von kochendem Wasser, wenig von Aether und nur langsam von kochendem Alkohol von 0,833 gelöst. Die Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erst beim freiwilligen Verdunsten, wobei sie in einer gelben Mutterlauge, die sauer ist und den gröfsten Theil des aufgenommenen Chlors enthält, krystallinische Körner absetzt, von denen erstere abgeschieden werden kann. Diese Krystallkörner sind farblos, schmelzen bei +125°, verflüchtigen sich bei +190—192°, riechen dabei wie Jasmin, und lassen sich in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen überdestilliren, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Diese Substanz enthält 5,43 p. c. Chlor. Wird sie in schwachem Alkohol gelöst und mit Silberoxyd behandelt, so erhält man Chlorsilber, und aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten eine Säure in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Aether löslich ist, und daraus wieder in kurzen, 4seitigen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei +160°, und verflüchtigt sich bei +165°. Auf Lackmus reagirt sie sauer, in kochendem Wasser ist sie löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, 4seitigen Nadeln; auch löslich in kochendem Alkohol. Sie fällt Bleisalze, nicht aber Silbersalze, und eben so wenig die Salze von Kalk, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Couërbe, der findet, dafs sie keine Benzoësäure sein könne, glaubt sie für eine neue Säure halten zu müssen, und nennt sie Acide mechloïque. — Diese Umstände, wiewohl im Allgemeinen allzu flüchtig und oberflächlich untersucht, zeigen doch, dafs das Mekonin ein sehr interessanter Körper ist. Leider ist es nur in sehr geringer Menge im Opium enthalten. Aus dem Opium von Smyrna, welches am meisten davon enthält, bekommt

man dennoch nicht mehr als ½ Gramm vom Kilogramm.

Opium, neue Bestandtheile darin.

Pelletier *) hat eine neue Analyse des Opiums mitgetheilt. Er entdeckte dabei den bereits oben unter dem Namen Narcëin angeführten neuen Bestandtheil darin, und machte nähere Bestimmungen über die Natur und Zusammensetzung mehrerer, zuvor unbekannt gewesener Bestandtheile. Seine Analyse geschah mit Opium von Smyrna. Er fand, dafs von 16 Unzen, beim Ausziehen mit Wasser, 12 Unzen ausgezogen und 4 in Wasser unlösliche Theile zurückgelassen wurden. Die in Wasser löslichen Substanzen waren: Mekonsäure, eine braune, in Wasser lösliche, nicht weiter bestimmte Säure, Morphin, wenig Narcotin, Narcéin, Mekonin, ein bitterer Extractivstoff, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, etwas Gummi. Der in Wasser unlösliche Theil bestand hauptsächlich aus Narcotin, einem fetten Oel, einem eignen Harz, Cautschuck, Pflanzenschleim (Bassorin) und holzigen Einmengungen. Die relativen Mengen wurden nicht bestimmt. Indem man diese Resultate mit denen von Bilz (Jahresbericht 1833, p. 279.) vergleicht, hat es den Anschein, als ob der eine Bassorin nennt, was der andere Pflanzeneiweifs genannt hat.

Opiumharz.

Bei einer Untersuchung des Harzes aus dem Opium fand Pelletier, dafs es zu den elektronegativsten gehöre. Es wird aus den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen des Opiums erhalten, nachdem man sie mit Aether vom Oel und Cautschuck befreit hat, indem man den Rückstand in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser vermischt und den Alkohol abdestillirt. Nach dem Trocknen der ausge-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 240—280.

fällten Masse erhält man dann ein geruch- und geschmackloses braunes Harz, welches nach allen Verhältnissen in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist. Es ist schmelzbar, wird aber nicht völlig flüssig. Es wird selbst in der Kälte von Alkali leicht aufgelöst; die Lösung in Ammoniak wird beim Kochen nicht getrübt; durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	59,825	16	59,51
Wasserstoff . . .	6,813	23	6,98
Stickstoff	4,816	1	4,30
Sauerstoff	28,546	6	29,19.

Bei dieser Analyse ist bemerkenswerth, daſs ungeachtet seiner stark elektronegativen Natur die Sättigungscapacität dieses Harzes nicht angegeben ist, und daſs kein Versuch angestellt zu sein scheint, nach Unverdorben's sinnreicher Methode, mit den Alkohol-Lösungen von Kupfer- oder Bleisalzen die Zersetzung dieses Harzes in mehrere zu versuchen. Die Wahrscheinlichkeit, daſs dieser Körper aus zweien oder mehreren Harzen bestehe, ist groſs. Wozu nützte die Analyse von einem Körper, der ein Gemenge von mehreren sein kann? Dieſs dient bloſs dazu, in die Wissenschaft Resultate einzuführen, denen die Menge nicht miſstraut, aus dem Grunde, weil man sich nicht vorstellt, daſs Jemand auf die Elementar-Analyse eines wahrscheinlich gemengten Körpers Mühe verwenden werde.

Ich schätze Pelletier's Bemühungen sehr hoch, ich kann aber nicht läugnen, daſs ich einen Widerwillen empfinde bei Betrachtung der Menge von Elementar-Analysen, die er und seine Landsleute seit kurzer Zeit, ohne Controlen und Garantien für ihre Richtigkeit, in die Wissenschaft ausgeschickt haben.

Im Interesse der Wissenschaft soll man aber nicht ermüden Alles für unzuverlässig zu erklären, denn nicht solche strenge Prüfungen und Controlen mitgegeben sind.

Fett im Opium.

Der ölartige Bestandtheil im Opium, der nach Verdunstung der eben erwähnten Aether-Lösung zurückbleibt, ist mit Narcotin und Cautschuck vermischt. Von letzterem kann er sowohl mit Alkohol als Alkali getrennt werden, und von Narcotin mit Salzsäure. Dieses Fett soll eine ganz neue Säure sein, zusammengesetzt aus Kohlenstoff 72,39, Wasserstoff 11,82 und Sauerstoff 15,78 oder $=C^6 H^{12} O$. Auch hier findet man nicht die Sättigungscapacität untersucht.

Cautschuck im Opium.

Pelletier findet, dafs das Cautschuck im Opium vollkommen die Eigenschaften des gewöhnlichen habe, nur sei es löslicher, und bestehe aus Kohlenstoff 87,89 und Wasserstoff 12,11, was nahe mit Faraday's Analyse vom gewöhnlichen, im Handel vorkommenden Cautschuck übereinstimmt, nämlich 87,2 C und 12,8 H.

Santalin.

Pelletier *) hat den rothen, harzartigen Körper analysirt, der den Farbstoff im Sandelholz ausmacht und den man Santalin genannt hat. Wird, nach seiner Bemerkung, Santalin in alkoholfreiem Aether aufgelöst, so erhält man eine gelbe Auflösung, die beim Verdunsten im luftleeren Raum eine fast gelbe Masse hinterläfst, aber in der Luft einen rothen Rückstand giebt, woraus er schliefst, dafs der Farbstoff durch den Aether eine Desoxydation erleide. Er besteht aus:

---

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 193.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,03	16	75,36
Wasserstoff	6,37	16	6,15
Sauerstoff	18,60	3	18,48.

Er giebt dafür die Formel $4(C^4H^4)+3O$; aber $C^{16}H^{16}+3O$ ist einfacher.

Olivil. Ferner hat er das Olivil analysirt *), das er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,84	6	63,91
Wasserstoff	8,06	9	7,85
Sauerstoff	28,10	2	27,99.

Sarcocolin. Der Vergleichung mit dem Vorhergehenden wegen hat Pelletier zugleich auch das Sarcocolin analysirt. Diese Substanz macht einen erhärteten Saft von Poenea mucronata aus, der den Namen Sarcocolla erhalten hat. Zur Analyse wurde das Sarcocolin auf die Weise gereinigt, daſs die Sarcocolla zuerst mit Aether, und darauf das Sarcocolin mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wurde, nach dessen Abdunstung es zurückblieb. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,15	13	57,39
Wasserstoff	8,34	23	7,94
Sauerstoff	34,51	6	34,65.

Piperin. Ferner hat Pelletier das Piperin analysirt **). Er fand Stickstoff darin. Es bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,41	20	70,54
Wasserstoff	6,80	24	6,91
Stickstoff	4,51	1	4,08
Sauerstoff	18,28	4	18,45.

Mit demselben Resultat ist das Piperin von Lie-

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 197.

**) A. a. O. pag. 199.

big *) analysirt worden, der nur den Wasserstoffgehalt etwas geringer fand. Sein Resultat ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,72	40	70,95
Wasserstoff	6,68	40	6,34
Stickstoff	4,09	2	4,10
Sauerstoff	18,51	8	18,61.

Pelletier macht aufmerksam, dafs das Piperin 1 Atom Stickstoff weniger und 1 Atom Sauerstoff mehr enthalte, als das Aricin. Liebig dagegen bemerkt, dafs es nach Abziehung von 2 Atomen Wasserstoff die Zusammensetzung des Narcotins habe.

Pektin.

Braconnot **) hat gezeigt, dafs die Pflanzengallert oder das Pektin allgemein in Baumrinden, namentlich den gerbstoffhaltigen, enthalten sei ***). Aus dem zur Syrupsdicke abgedampften Decoct von Eichenrinde wird es beim Vermischen mit Alkohol niedergeschlagen. Es enthält kein Gummi, sondern wird von Kalkhydrat in gallertsaure Kalkerde verwandelt, wobei die Flüssigkeit nur Kalkerde aufgelöst enthält. Um mit Leichtigkeit zu untersuchen, ob ein Decoct Pektin enthält, vermischt es Braconnot zuerst mit ein wenig kaustischem Kali, so, dafs es alkalisch wird. Das Pektin wird dadurch in Gallertsäure verwandelt, und läfst sich dann als solche durch Salpetersäure niederschlagen. Pflanzensäuren fällen saure gallertsaure Salze, denen sie die Basis nicht zu entziehen vermögen. Dafs in den Rinden Pflanzengallert enthalten sei, ist nichts Neues. Schon längst habe ich ihre Gegenwart darin bei einer Ana-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 443.
**) A. a. O. L. 381.
***) Vergl. Jahresber. 1833. pag. 205.

lyse der Tannenrinde nachgewiesen, wiewohl die Natur dieser Substanz damals nicht so bekannt war, wie sie es später durch Braconnot's Untersuchung geworden ist.

Struthiin und Saponin.

Bley *) hat aus der Wurzel von Gypsophila Struthium, genannt Radix Saponariae levanticae, eine eigenthümliche Substanz ausgezogen, die er *Struthiin* nennt. Dasselbe wird auf folgende Art erhalten: Die zerstofsene Wurzel wird mittelst Aethers von Fett befreit, und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Diese Lösung wird im Wasserbade bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man nachher vorsichtig in der Luft abdampft; beim Erkalten setzt er dann das Struthiin in weifsen Flokken ab, die wie geriebener Meerrettig aussehen, und nach dem Trocknen hellgelbe dünne Blätter bilden. Es ist ohne Geruch, hat einen süfslichen, schleimigen Geschmack, der hintennach scharf wird. Es ist nicht flüchtig; es ist entzündlich und verbrennt mit Flamme und brenzlichem Geruch. Von Wasser wird es vollständig aufgelöst und macht dasselbe, selbst in sehr geringer Menge, so schäumend wie eine Seifenauflösung. Für sich ist es sowohl in kaltem als in warmem absoluten Alkohol unlöslich, eben so in Aether. In wasserhaltigem Alkohol ist es etwas löslich. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt; von Salzsäure nicht aufgelöst. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Jod, Kalkwasser, Sublimat, oxalsaurem Ammoniak, Bleizucker oder Galläpfelinfusion gefällt. Die Wurzel enthält $\frac{4}{5}$ Procent davon.

Acht Monate später hat Bussy **) eine Ana-

*) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 1. 95.

**) Annales de Ch. et de Ph. LI. 300.

lyse von derselben Wurzel publicirt, die weit weniger vollständig ausgeführt ist, als die von Bley. Er fand dabei dieselbe Substanz und nennt sie *Saponin.* Der letztere Name möchte vorzuziehen sein, wenn, wie zu vermuthen steht, diese Substanz mit der in der Saponaria enthaltenen, schon vorher Saponin genannten identisch ist. Zwischen Bley's und Bussy's Angaben findet sich die Verschiedenheit, dafs Bussy zwar die Löslichkeit des Saponins in Alkohol mit dessen gröfserer Concentration vermindert findet, dafs es aber doch, nach seiner Angabe, etwas in wasserfreiem Alkohol löslich sei. Bussy fand, dafs von $\frac{1}{1000}$ Saponin das Wasser die Eigenschaft zu schäumen erlange. Auch fand er, dafs, wiewohl seine Lösung nicht von Bleizucker gefällt werde, diefs doch mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall sei. Mit 4 Th. Salpetersäure von 1,33 wird, nach Bussy, 1 Th. Saponin wie Eiweifs coagulirt. Nachdem die mit Entwickelung von Stickoxydgas begleitete Einwirkung der Säure beendigt war, wurde eine gelbe, spröde Substanz erhalten, die nach der Auflösung in Alkohol in Krystallen anschofs, welche kohlensaures Alkali mit Brausen zersetzte, unter Bildung einer rothen Lösung (ähnlich also derjenigen, in welche das Mekonin durch Salpetersäure verwandelt wird). Ferner wurden erhalten $12\frac{1}{2}$ p. c. vom Gewicht des Saponins Schleimsäure, etwas Oxalsäure und eine gelbe, nicht krystallisirende Säure. Bussy analysirte das Saponin durch Verbrennung, und erhielt 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff, bemerkt aber, dafs dieses Resultat nur als eine Approximation zu betrachten sei, da keine constante Sättigungscapacität zu finden gewesen sei.

Sinapin.

Winkler *) hat einige Versuche über das Si-

*) Buchner's Repert. XLI. 169. u. Pharm. Centralbl. III. 401.

napin oder Sulfosinapisin angestellt (vergl. Jahresb. 1833, p. 263.). Seine Bereitungs-Methode ist folgende: 4 Unzen weifser Senf werden durch Pressen vom Oel befreit, und die letzten Antheile desselben dann durch Aether ausgezogen. Letztere Behandlung kann jedoch aufgeschoben werden. Darauf wird der Senf mit 12 Unzen 80 Proc. Alkohols so lange unter Umschütteln macerirt, als noch die Farbe der Lösung dunkler wird. Der Alkohol wird dann abfiltrirt, und der im Senf zurückbleibende Antheil ausgeprefst. Die Flüssigkeit wird bis auf 4 Drachmen Rückstand abdestillirt; diesen behandelt man nun mit Aether, so lange dieser noch Oel auszieht. Darauf wird die Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers vermischt, der noch darin enthaltene Alkohol und Aether abgedunstet, und die Flüssigkeit 8 bis 14 Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen; nach 4 Tagen beginnt die Krystallisation, die aber erst nach längerer Zeit beendigt ist. Die Krystalle werden abgeschieden, in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung durch Blutlaugenkohle filtrirt. Sie läuft blafs gelblich hindurch und gibt schneeweifse Krystalle. Nach dem Krystallisiren enthält die Flüssigkeit wenig mehr aufgelöst. In Betreff des Uebrigen, was im Ganzen mit dem im vorigen Jahresbericht Angeführten übereinstimmt, verweise ich auf die Abhandlung. Winkler bemerkt, dafs das Sinapin durch den geringsten alkalischen Einflufs gelbgrün werde, und darum als Reactionsmittel anwendbar sei *). Indessen scheint es doch ein richtig bereitetes Lackmuspapier nicht zu übertreffen, da es z. B. von Morphin gelbgrün wird, nicht aber von Narcotin.

---

*) Buchner's Repert. XLI. 206.

Thubeuf *) hat in der Sarsaparille eine eigenthümliche, krystallisirende Substanz gefunden, die von Alkohol daraus ausgezogen wird. Von 10 Pfund Wurzel erhält man 3 Unzen und 1 Drachme. Sie bildet eine blumenkohlähnliche Krystallisation, ist farblos und ohne Geschmack. Sie ist sowohl in Alkohol als Wasser löslich, und die letztere Auflösung schäumt wie Seifenwasser. Auf glühenden Kohlen entzündet sie sich und verbrennt mit Benzoëgeruch.

Neue Substanz in der Sarsaparillwurzel.

In dem Mutterkorn (Secale cornutum) hat Wiggers **) eine eigene Substanz gefunden, in der er die medicinische Kraft vermuthet, und die er Ergotin nennt. Nachdem das Mutterkorn mit Aether ausgezogen ist, wird es mit Alkohol behandelt, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Das Ergotin bleibt alsdann in Gestalt eines rothbraunen Pulvers zurück. Beim Erwärmen hat es einen eignen Geruch, es schmilzt nicht, schmeckt aromatisch, aber unangenehm, scharf und bitter, ist völlig neutral, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, woraus es von Wasser in rothbraunen Flocken gefällt wird. Von Chlor wird es gebleicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und von Wasser wieder gefällt. Von kaustischem Kali wird es aufgelöst, nicht von kohlensaurem. Säuren schlagen es daraus nieder. Von Salpetersäure wird es zersetzt, wobei es weder Oxalsäure, noch Schleimsäure bildet.

Ergotin.

Alms ***) hat in Variolaria amara eine eigenthümliche krystallisirende Substanz entdeckt, welche

Picrolichenin.

*) Journ. de Pharm. XVIII. 734.
**) Annalen der Pharmacie, I. 171.
***) A. a. O. pag. 61.

die Ursache der Bitterkeit dieser Flechte ist, und die er daher *Picrolichenin* nennt. Man erhält es, wenn die Flechte mit rectificirtem Spiritus (die Stärke ist nicht angegeben) ausgekocht, die Lösung bis zu ⅛ abdestillirt und der Rückstand freiwillig verdunsten gelassen wird. Nach Verlauf einiger Wochen ist das Picrolichenin krystallisirt. Aus der dicken Mutterlauge scheidet man die Krystalle am besten, wenn sie mit einer schwachen Pottaschenlauge angerührt und dann von den Krystallen abgegossen wird, die man in Alkohol auflöst und umkrystallisirt. Es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, in der Luft unveränderlichen, stumpfen, 4seitigen, Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, hat keinen Geruch und einen äufserst bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,176. Es schmilzt einige Grade über +100° und erstarrt wieder unverändert; es gibt bei der trocknen Destillation die gewöhnlichen Zersetzungsproducte, ohne Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und wird auch von heifsem nur in geringer Menge aufgenommen, ohne dafs es sich nachher beim Erkalten trübt. Von Alkohol wird es gelöst, und daraus durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Auch von Aether, so wie von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst. Es wird ferner von concentrirter Schwefelsäure und von Essigsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf. Es wird sowohl von Ammoniak als Kali (nicht kohlensaurem) aufgelöst, und zwar unter Zersetzung, indem die Flüssigkeit dabei zuerst weinroth und dann braun wird. Von Säuren wird es daraus in einem veränderten Zustand, ähnlich einem braunen Harz, niedergeschlagen. Hinsichtlich seiner Eigenschaft, von Alkali gefärbt und ver-

än-

ändert zu werden, gleicht es also dem Orcin und Erythrin. Alms gibt an, dafs es sich in kleiner Dosis als ein sehr wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber gezeigt habe.

Gährungsproducte. Entfuselung des Alkohols.

Der von Wilke gemachte Vorschlag, das Fuselöl aus dem Branntwein mit Milch wegzunehmen, ist von Meurer mit Erfolg ausgeführt worden *). Zu 60 Maafs Branntwein schüttet man $1\frac{1}{2}$ Maafs Milch und destillirt sogleich. Damit der Käse nicht auf dem Boden der Blase anbrenne, setzt man etwas Stroh oder grobes Kohlenpulver zu.

Fluorborgas und Alkohol.

Liebig und Wöhler **) haben dadurch Aether hervorgebracht, dafs sie Fluorborgas in Alkohol leiteten, bis sich die Flüssigkeit in eine rauchende Gallert verwandelt hatte. Als ein kleiner Theil dieser Masse mit Kali gesättigt wurde, nahm sie einen eignen, angenehmen, vom Aether verschiedenen Geruch an, gab aber bei der Destillation nur Alkohol. Die übrige Masse gab bei der Destillation reinen Aether, wie bereits Desfosses gefunden hatte. Fluorkieselgas gab keinen Aether.

Brenzweinsäureäther.

Mit der, Seite 226., beschriebenen Brenzweinsäure erhielt Gruner ***) auf folgende Art einen Aether: 4 Th. Alkohol von 0,833 und 2 Th. Brenzweinsäure wurden mit 1 Th. Salzsäure vermischt und bis zur Hälfte abdestillirt; der erkaltete braune Rückstand wurde mit Wasser vermischt, wodurch sich der Aether abschied, der gut mit Wasser gewaschen, mit Bleioxyd digerirt und umdestillirt ward. Auf diese Weise erhält man ihn als eine blafsgelbe, ölartige Flüssigkeit von eignem Geruch und bitterem,

---

*) Pharm. Centralblatt, III. 794.

**) Poggend. Annalen, XXIV. 171.

***) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 85.

brennendem Geschmack. Er verbrennt mit blaurother Farbe und Hinterlassung eines harzigen Rückstandes. In Wasser ist er etwas löslich und wird davon allmälig zersetzt, so dafs man wieder krystallisirte Säure daraus erhält. Von Alkohol wird er gelöst und von Wasser daraus gefällt. Kali zersetzt denselben in Säure und in Alkohol.

Essigäther. Liebig *) hat die Zusammensetzung des Essigäthers untersucht. Derselbe wurde durch Destillation von 16 Th. wasserfreiem Bleizucker, 5 Th. Schwefelsäure und 4½ Th. wasserfreiem Alkohol bereitet. Aus dem Destillat schied Wasser 6 Theile Aether. Um daraus den durch die Schwefelsäure möglicherweise gebildeten gewöhnlichen Aether zu entfernen, wurde der Essigäther bis zu +40° erwärmt, womit der Aether ohne sonderlichen Verlust abdunstete, da der Essigäther erst bei +74° kocht. Um denselben von Wasser und Alkohol zu befreien, wurden Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hineingelegt; nachdem sie auf der Oberfläche zerflossen waren, wurde der Aether abgegossen und frische Stücke Chlorcalcium hineingelegt. Auf diese Weise kann man, nach Liebig's Versuchen, solche Flüssigkeiten, in denen Chlorcalcium unlöslich ist, vollkommen vom Wasser befreien; aber bei dem Essigäther findet das Eigenthümliche statt, dafs, sobald er völlig wasserfrei geworden ist, er eine nicht unbedeutende Menge Chlorcalcium auflöst, und in einem Augenblick erstarrt das Ganze zu einer weichen, krystallinischen Masse. Diefs hat darin seinen Grund, dafs eine Verbindung von Chlorcalcium mit Aether, analog der Verbindung dieses Salzes mit Krystallwasser, in Krystallen anschiefst, welche durch

*) Annal. d. Pharm. V. 34.

Auspressen abgeschieden und in trockner Form erhalten werden können, aber schwer zu erhalten sind, da sie von der Luft-Feuchtigkeit sogleich zersetzt werden und der Aether frei wird. Tropft man ganz wenig Wasser in die erstarrte Masse, so bildet sich sogleich eine in Aether untersinkende Lösung von Chlorcalcium. Destillirt man diese krystallinische Masse, so geht der Aether rein und frei über, und das Chlorcalcium bleibt mit Beibehaltung der Krystallform zurück. — Der Essigäther, durch Verbrennung analysirt, gab: Kohlenstoff 54,47, Wasserstoff 9,67 und Sauerstoff 35,86, was das empirische Resultat $C^8 H^{16} O^4$, und das rationelle $C^4 H^6 O^3 + C^2 H^5 O$ giebt, d. h. 1 Atom wasserfreie Essigsäure und 1 Atom Aether, wodurch also das von Dumas und Boullay angegebene Resultat (Jahresb. 1829, p. 289.) bestätigt wird.

Sauerstoffäther oder Acetal.

Döbereiner *) hat seine Untersuchungen über den Sauerstoffäther fortgesetzt und eine neue Bereitungsart desselben angegeben. Ueber eine flache Schaale, die Spiritus enthält, stellt man über die Oberfläche der Flüssigkeit einige Uhrgläser, die mit Wasser durchfeuchtetes schwarzes Platinpulver enthalten, so wie es durch Reduction von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol, oder so wie es auf die, p. 107., angegebene Weise erhalten wird, und stülpt über diese Vorrichtung eine große Glasglocke, die mit ihrem Rande in den Alkohol der Schaale zu stehen kommt, so daß das, was sich auf der inneren Fläche der Glocke condensirt, in den Alkohol herabfließen kann. Durch Einwirkung des Platins auf die mit Alkoholdämpfen erfüllte Luft, bildet sich Es-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 603. N. Jahrb. der Ch. u. Ph. IV. 466. Annalen der Pharm. V. 26.

sigsäure und eine eigene ätherartige Flüssigkeit, die sich beide in Alkohol condensiren. Wenn dieser stark sauer geworden ist, wird er über kohlensaures Kali destillirt, worauf gepulvertes Chlorcalcium aus dem Destillat eine bedeutende Portion jener Flüssigkeit abscheidet, die man nachher über Chlorcalcium rectificirt. Sie ist nun das, was Döbereiner Sauerstoffäther nennt. Er hat folgende Eigenschaften: er ist farblos und dünnflüssig wie Aether, schmeckt und riecht wie wasserfreier Spiritus nitrico-äthereus, hat 0,842 spec. Gewicht bei +21°, und kocht bei +75° Centigr. (scheint verschrieben zu sein für Reaumur). Er ist weder sauer noch basisch, vermischt sich mit Alkohol nach allen Verhältnissen, Wasser aber löst nur $\frac{1}{6}$ seines Volumens davon auf. Von der Luft wird er, mit Hülfe des schwarzen Platinpulvers, in Essigsäure, und von concentrirter Schwefelsäure, so wie von kaustischem Kali, in ein gelbes, indifferentes, in Alkohol und Aether lösliches Salz verwandelt. Döbereiner erklärt, dieselbe Aetherart sei im unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, der aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein erhalten werde.

Duflos *) und nachher Bley **) geben an, dieselbe Flüssigkeit auf anderem Wege erhalten zu haben. Ein Gemische von 4 Th. Spiritus vini rectificatus, 4 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,24 wird in einem lose verschlofsnen Gefäfs mehrere Wochen lang stehen gelassen, dann zur Sättigung der Salpetersäure nach und nach in kleinen Antheilen mit neutralem weinsauren Kali versetzt, der flüchtigere Theil abdestillirt und über Chlorcalcium

*) N. Journ. d. Ch. u. Ph. IV. 468.

**) Trommsdorff's Journ. XXV. 2. 79.

rectificirt. Bley erhielt jedoch auf diese Weise von 16 Unzen Alkohol von 0,87 nur ½ Unze dieser Flüssigkeit.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist von Liebig näher untersucht worden *). Die angewandte Portion war von Döbereiner nach der zuerst angeführten Methode bereitet worden, und enthielt noch ein wenig Wasser und Alkohol, welche durch Chlorcalcium weggenommen wurden, das man allmälig zusetzte, bis es nicht mehr zerflofs, worauf die Flüssigkeit über Chlorcalcium rectificirt wurde. Sie hatte nun 0,823 spec. Gewicht bei +20° und kochte bei +95°,2. Durch die Verbrennung ergab sich folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,917	59,77	59,17	8	59,72
Wasserstoff	11,222	11,58	11,29	18	10,97
Sauerstoff	28,861	28,65	29,64	3	29,31.

Das empirische Resultat ist $C^8 H^{18} O^3$, und das wahrscheinlichste rationelle scheint 1 At. Essigsäure und 3 At. Aether, $= C^4 H^6 O^3 + 3 C^2 H^5 O$ zu sein, welche letztere Aufstellung doppelt so viel Atome enthält, als die empirische Formel. Liebig führt dabei eine, von mir in dem, p. 192., citirten Briefe vorgeschlagene Ansicht der Zusammensetzung dieses Körpers an, nach der er eine Verbindung wäre von 1 Atom Wasser mit 2 At. eines hypothetisch angenommenen, aus $C^4 H^8 + O$ zusammengesetzten Körpers, den man Aetherinoxyd nennen könnte; allein diese Ansicht scheint mir gegenwärtig keine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, und die von Liebig aufgestellte Ansicht scheint mir um so mehr den Vorzug zu haben, da sich diese Flüssigkeit zum Es-

*) Annalen der Pharm. V. 25.

sigäther wie z. B. basisch essigsaures Bleioxyd zum neutralen essigsauren Bleioxyd verhält. Essigsäure und Aether enthalten darin gleich viel Sauerstoff.

In Beziehung auf diese Zusammensetzung, und um an seinen Ursprung aus Essigsäure und Alkohol zu erinnern, schlägt Liebig für diesen Körper den Namen Acetal vor, und glaubt den Namen Sauerstoffäther, aus weiter unten anzuführenden Gründen, dem Holzspiritus beilegen zu müssen.

Die Flüssigkeit betreffend, für welche Döbereiner ursprünglich den Namen leichter Sauerstoffäther angenommen hatte, der nämlich durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein erhalten wird, so findet sie Liebig nur in so fern mit dem Acetal ähnlich, dafs sie, wie dieses, mit Kali einen gelben, harzartigen Körper bildet, jedoch mit dem besonderen Unterschied, dafs es vom leichten Sauerstoffäther sogleich, vom Alkohol aber nur unter Sauerstoff-Absorption, und dann nicht gebildet wird, wenn man die Luft abhält. Aufserdem riechen beide verschieden, und der sogenannte leichte Sauerstoffäther reducirt sowohl für sich, als mit Ammoniak, Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, was das Acetal nicht thut. Wenn zwischen beiden eine Uebereinstimmung bestehe, so müsse sie, wie Liebig glaubt, in einem vielleicht gröfseren Sauerstoffgehalt des leichten Sauerstoffäthers gesucht werden, so dafs mit diesem die Harzbildung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen könne. Das Acetal wird übrigens von Kali zersetzt, auch wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird; es bildet sich essigsaures Kali von einem unangenehmen, seifenartigen Geruch, und aus der Flüssigkeit kann Aether abdestillirt werden, der aber ebenfalls einen anders modificirten Geruch als reiner Aether hat.

Harz vom Sauerstoffäther.

Bley *) hat das Harz untersucht, welches sich bildet, wenn Kali auf den, nach der oben angeführten Weise gebildeten Sauerstoffäther einwirkt. Diese Aetherart wurde mit Brunnenwasser vermischt und dazu kaustisches Kali gesetzt, welches sogleich einen gelbgefärbten Niederschlag hervorbrachte. Mit dem Alkali-Zusatz wurde so lange fortgefahren, als noch Niederschlag entstand. Gesammelt, gewaschen und getrocknet, bildete derselbe ein mattes, erdiges, gelbes Pulver, ohne Geruch und von harzigem, erdigem Geschmack. Diese Pulverförmigkeit rührte jedoch von eingemengter Kalk- und Talkerde aus dem Brunnenwasser her, worin der Aether aufgelöst war. Mit Aether von diesen Erden ausgezogen und abgedampft, blieb das Harz als eine hellbraune, glänzende und spröde Masse zurück. Es ist leicht schmelzbar und entzündlich, und verbrennt mit Flamme. Von wasserfreiem Alkohol, besonders warmem, wird es leicht aufgelöst. Alkohol von 80 p. c. und darunter löst in der Kälte nichts und im Kochen nur sehr wenig auf. Von Aether wird es mit goldgelber Farbe aufgelöst. Terpenthinöl und Mandelöl nehmen in der Kälte nichts, in der Wärme wenig auf. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zerstört. Essigsäure und Salzsäure lösen in der Wärme etwas davon auf. In Alkalien ist es unlöslich.

Holzgeist.

Liebig **) hat den Holzgeist analysirt. Gewöhnlich ist er mit etwas brenzlichem Oel verunreinigt, welches schwer abzuscheiden ist. Liebig fand aber, daſs der Holzgeist Chlorcalcium auflöse, und daſs, wenn die Auflösung gesättigt werde, das Oel

---

*) Trommsdorff's N. Journ. d. Pharm. XXV. 2. 79.

**) Annal. d. Pharm. V. 32.

sich abscheide und dann abgenommen werden könne. Wird dann der Rückstand destillirt und das zuerst Uebergehende, welches noch ein wenig Oel enthält, besonders genommen, so ist das nachher Uebergehende reiner Holzgeist. So bereitet ist er farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, ätherartigem Geruche, beifsendem, pfefferartigem Geschmack, von 0,804 spec. Gew. bei +18°, und hat seinen Siedepunkt bei +60°. Er hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,747	54,753	2	54,005
Wasserstoff	10,753	11,111	5	10,668
Sauerstoff	34,500	34,136	1	36,327.

Das empirische Resultat ist $C^2 H^5 O$. Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit dem Aether fällt in die Augen, da der Aether, auf dieselbe Menge Sauerstoff, das Doppelatom desselben Radicals enthält. Das rationelle Resultat ist, also $C^2 H^5 + O$. Wenn der Aether die erste Oxydationsstufe dieses Radicals ist, $= C^2 H^5 + O$, so ist, wie wir oben, p. 325., gesehen haben, der Holzgeist das zweite; zwischen diesen Formeln ist kein anderer Unterschied als wie z. B. zwischsn $\dot{C}u$ und $\dot{C}u$. Dieser Umstand, dafs der Holzgeist Aether mit einem Atom Sauerstoff mehr ist, macht den Namen Sauerstoffäther für den Holzgeist passender als für das Acetal. Aber behalten wir vorläufig den Namen Holzgeist, bis eine allgemeine wissenschaftliche Nomenclatur aufgestellt werden kann, und der Name Sauerstoffäther möge für das durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure und Braunstein gebildete Product gelten. Vielleicht ist dieses $\bar{A} + C^2 H^5 O$, oder es ist Formial *), statt Acetal.

*) Von Acid. formicum und Alkohol.

Weinphosphorsäure.

Eine Arbeit von Pelouze *), die eigentlich mehr in den Anfang von 1833 gehört, reiht sich so nahe an die gegenwärtigen Verhandlungen über die organische Zusammensetzung an, dafs ich sie schon jetzt hier aufnehmen zu müssen glaube; sie betrifft die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure. Diese Säure wird, nach Pelouze, auf folgende Weise bereitet: 100 Gramm Alkohol von 95 p. c., und 100 Th. Phosphorsäure, so concentrirt, dafs sie einen dicken Syrup bildet, werden mit einander vermischt, bis zu +80° erhitzt, einige Minuten lang in dieser Temperatur gehalten und dann 24 Stunden lang für sich stehen gelassen. Alsdann wird das Gemische mit dem 7- bis 8fachen Volumen Wassers verdünnt, mit geschlämmtem kohlensauren Baryt gesättigt, zur Abscheidung des Alkohols gekocht, bis zu +70° abgekühlt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein farbloses Salz, welches weinphosphorsaure Baryterde ist. Dasselbe wird in Wasser aufgelöst und durch Schwefelsäure zersetzt. 100 Th. krystallisirtes Salz erfordern, um geradeauf zersetzt zu werden, 25⅓ Th. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Säure abgedampft, zuerst auf einer Sandkapelle, nachher im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält sie nicht concentrirter als bis zur Consistenz eines dicken Oels; sie concentrirt sich dann nicht weiter, zersetzt sich aber auch nicht wie die Weinschwefelsäure. Auch kann sie erhalten werden, wenn weinphosphorsaures Bleioxyd, ein in Wasser sehr schwerlösliches Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. — Die concentrirte Weinphosphorsäure ist scharf sauer und nach allen Verhältnissen

*) Journ. de Chimie med. IX. 129.

in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre verdünnte Auflösung in Wasser läfst sich kochen; die concentrirte wird zersetzt, indem sich zuerst ein Gemische von Alkohol und Aether, und darauf Kohlenwasserstoffgas und Weinöl entwickeln, und die Säure von Kohle geschwärzt wird. Aus einer so concentrirten Lösung, dafs sie zersetzt zu werden anfängt, erhält man zuweilen kleine glänzende Krystalle, die Weinphosphorsäure zu sein scheinen. Eine Verschiedenheit dieser Säure, nach den ungleichen isomerischen Modificationen der zu ihrer Bereitung angewandten Phosphorsäure, konnte nicht entdeckt werden. Sie fällt stets das Eiweifs. Die Weinphosphorsäure bildet sich fast gleich leicht und in gleicher Menge in der Kälte wie im Kochen, und von 4 Th. Phosphorsäure wurde nur 1 Th. in Weinphosphorsäure verwandelt erhalten. Diefs beruht jedoch wahrscheinlich darauf, dafs Pelouze eine zu wasserhaltige Säure und keinen wasserfreien Alkohol anwandte. Wenn das spec. Gewicht der Phosphorsäure 1,2 ist, so kann keine Weinphosphorsäure hervorgebracht werden.

Die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure ist so beschaffen, dafs sich 1 Atom Phosphorsäure mit 2 At. Alkohol verbunden hat, $=2(\bar{C}\bar{H}^{3}+O)+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, also in demselben Verhältnifs, wie andere Oxyde in ihren neutralen Verbindungen, wobei sich der Sauerstoff im Alkohol verhält zum Sauerstoff der Phosphorsäure $=2:5$. Wenn sich aber die Säure mit Basen zu neutralen Salzen verbindet, so bleibt der Alkohol in der Verbindung, woraus es klar ist, dafs er als ein integrirender Theil der Säure, und nicht als ein damit verbundener basischer Körper betrachtet werden kann. Die weinphosphorsauren Salze vertragen eine ziemlich hohe Temperatur, ehe die

Hitze auf die Zusammensetzung des Alkohols zu wirken anfängt. Er verflüchtigt sich nicht daraus, sondern er wird in seiner Zusammensetzung zerstört, und es bleibt ein neutrales phosphorsaures Salz zurück. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Weinphosphorsäure von der Weinschwefelsäure, indem darin die Schwefelsäure eine nur halb so große Sättigungscapacität hat, als wenn sie ohne Alkohol ist. Die Formel für die neutralen weinphosphorsauren Salze ist $\dot{R}^2 + (\dddot{P} + 2CH^3O)$. Sie lassen sich mit Leichtigkeit vermittelst der weinphosphorsauren Baryterde durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen darstellen. Das *Kali-* und das *Natron-Salz* sind so leichtlöslich, daß sie nur schwer richtig krystallisirt zu erhalten sind, und schmelzen in ihrem Krystallwasser. Das *Barytsalz* krystallisirt in farblosen, 6seitigen Tafeln, ist geruchlos und schmeckt wie die Barytsalze. Seine Löslichkeit in Wasser ist am größten bei +40°, wo 100 Theile Wasser 9,36 Th. Salz aufnehmen. Seine ungleiche Löslichkeit bei ungleichen Temperaturen ist folgende, wobei 100 Th. Wasser angenommen sind:

Temp.	0°	5°	20°	40°	50°	55°	60°	80°	100°
Salz	3,40	3,30	6,72	9,36	7,96	8,87	8,08	4,49	2,80.

Daraus folgt, daß, wenn eine bei +40° gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt wird, der größte Theil des Salzes niederfällt, und dieses enthält dann dieselbe Quantität Krystallwasser, wie das bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisirte Salz. Diese Quantität ist 30,575 Procent oder 12 Atome $= \dot{Ba}^2 + (\dddot{P} + CH^3O) + 12\dot{H}$. In der Luft verwittert das Salz und bekommt ein perlmutterartiges Ansehen; jedoch geht nicht der ganze Gehalt an Krystallwasser ohne Hülfe der Wärme weg. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Es verträgt fast Glüh-

hitze, ehe es zerstört wird. Dadurch konnte seine Zusammensetzung mit vieler Sicherheit bestimmt werden. Nach der Analyse bestand das wasserfreie Salz aus 82,8 phosphorsaurem Baryt, 9,166 Kohlenstoff, 2,266 Wasserstoff und 5,768 Sauerstoff, was die relativen Verhältnisse ausmacht, worin die Bestandtheile im Alkohol enthalten sind. Das *Strontianerdesalz* krystallisirt schwer. Es ist in lauem Wasser löslicher als in kochendheifsem. Das *Kalksalz* ist so schwerlöslich, dafs es sich niederschlägt, und zwar in besonders glänzenden Schuppen. Es enthält 4 Atome Krystallwasser. Das *Silbersalz* gleicht im Ansehen und in der Schwerlöslichkeit dem Kalksalz, und enthält Krystallwasser. Das *Bleioxydsalz* ist das unlöslichste von allen. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Auch dieses Salz wurde analysirt und mit demselben Resultat.

Weinschwefelsäure.

Magnus *) hat in der weinschwefelsauren Baryterde 1 Atom Krystallwasser gefunden, welches von Liebig und Wöhler bei ihrer Analyse (Jahresb. 1833, p. 285.) übersehen worden ist; es macht 4,2 p. c. vom Gewicht des Salzes aus. Durch vorsichtiges Erhitzen kann es vom Salze abgeschieden werden, jedoch ist es schwer, die letzte Portion zu entfernen, ohne eine anfangende Zersetzung des wasserfreien Salzes zu veranlassen. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes kann also durch $\dot{B}a+(\dddot{S}+2CH^3O)+\dot{H}$ ausgedrückt werden **).

*) Poggend. Annalen, XXVI. 370.

**) Ich habe hier und in den folgenden Formeln 2 Atome Schwefelsäure mit $\dddot{S}$ ausgedrückt, aus dem Grunde, weil, da die Phosphorsäure in der Weinphosphorsäure dieselbe Menge Basis sättigt wie in der freien Säure, das verminderte Sättigungsvermögen der Schwefelsäure nicht von der Gegenwart

Magnus hat gezeigt, daſs concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$), wenn man sie mit einer hinreichenden Menge wasserfreien Alkohols vermischt, halb in Weinschwefelsäure, $\dddot{S} + CH^3O$, und halb in $\dot{H}^2\dddot{S}$ verwandelt wird, so daſs also die letztere Hälfte das Wasser der ersteren aufgenommen hat.

Ethionsäure. Aetherschwefelsäure.

Magnus hat dabei noch eine andere Säure entdeckt, die entsteht, wenn man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in künstlich abgekühlten Alkohol leitet. Man setzt die Operation so lange fort, bis der Alkohol in ein gelbes, öliges Liquidum verwandelt ist. Kommt etwas zu viel Schwefelsäure hinzu, so krystallisirt sie auf dem Boden dieser Flüssigkeit, und wird bei Zusatz von etwas Alkohol wieder aufgenommen. Bei dieser Einwirkung der Säure auf den Alkohol entsteht keine Gasentwickelung. Die erhaltene Flüssigkeit läſst sich nun mit Wasser vermischen, ohne daſs eine bemerkliche Erwärmung entsteht. Durch Versuche hat **Magnus** erwiesen, daſs in diesem Falle $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure in eine neue Weinschwefelsäure, die aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether besteht, und $\frac{1}{4}$ in wasserhaltige Schwefelsäure, $\dot{H}^3\dddot{S}^2$, verwandelt werden. — Die neue Säure ist in ihren Eigenschaften von der Weinschwefelsäure verschieden. Wird die saure Flüssigkeit mit Baryterde gesättigt, so schlägt sich das letzterwähnte $\frac{1}{4}$ der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde nieder, während die neue Säure mit der Erde ein lösliches Salz bildet, welches dadurch von der weinschwefelsauren Baryterde unterschieden ist, daſs

---

des Alkohols, sondern von einer solchen Construction seines Atoms abhängt, daſs es 2 Atome Schwefel und 6 At. Sauerstoff enthält.

es nicht krystallisirt und in Alkohol unlöslich ist. Bei höherer Temperatur gibt es kein Weinöl, sondern viel Schwefelsäure von einem eignen brenzlichen Geruch. Bei der Analyse dieses neutralen Salzes ergab es sich, dafs es, gleich dem weinschwefelsauren, nur halb so viel Basis enthielt, als die Schwefelsäure darin für sich hätte sättigen können. Nach Verbrennungsversuchen war das Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Baryt	40,282	1	39,421
Schwefelsäure . . .	42,162	2	41,292
Kohlenstoff	11,438	4	12,596
Wasserstoff	2,469	10	2,571
Sauerstoff	4,784	1	4,120,

was einen Gehalt von 1 Atom Aether in diesem Salz anzeigt, nach der Formel $\dot{Ba} + (\dddot{S} + C^2H^5O)$, woraus also folgt, dafs diese Säure aus 1 Atom Aether und 2 Atomen Schwefelsäure besteht. Bei dieser Analyse ist indessen zu bemerken, dafs sie 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben hat. Dieses hätte näher gebracht werden können, wenn anders die Formel richtig gefunden ist. Man kann jedoch zur Bestärkung derselben anführen, dafs bei der Analyse eines anderen, weiter unten anzuführenden Salzes, der Kohlenstoffgehalt richtig ausgefallen ist.

Für diese Säure hat Magnus den Namen *Aetherschwefelsäure* oder *Ethionsäure* vorgeschlagen. Der erstere, wiewohl etwas länger, scheint mir der consequenteste zu sein. Wird das Barytsalz dieser Säure gekocht, so wird es, unter Fällung von schwefelsaurem Baryt, leicht in ein anderes Salz zersetzt, und noch leichter zersetzt sich die Säure, so wie sie nach Ausfällung der Baryterde mit Schwefelsäure erhalten wird. Magnus konnte dabei nicht

bemerken, dafs sich Alkohol oder Aether, oder ein anderer vom Aether gebildeter Körper verflüchtigte, und konnte nicht ermitteln, was aus dem von der Schwefelsäure geschiedenen Aether wurde. Wird die Säure dann mit Baryterde gesättigt, so erhält man schwefelsaure Baryterde und in der Lösung ein Salz, welches nach dem Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Dieses Salz widersteht der Zersetzung durch Wärme mit vieler Kraft. Es verträgt, ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust, +200° Temperatur. Wird es noch weiter erhitzt, so entwickelt es eine Flüssigkeit, die Magnus nicht weiter untersucht hat, die er aber, wenigstens hinsichtlich des Geruchs, mit Zeise's Xantogenöl vergleicht, und dabei verkohlt es sich und bläht sich so auf, dafs selbst geringe Mengen davon hoch aus dem Tiegel übersteigen. Mit chlorsaurem Kali und mit Salpeter verpufft es, und diefs liefs sich nicht durch einen gröfseren Zusatz von kohlensaurem Natron verhindern. Dadurch entstand einige Schwierigkeit für die Bestimmung des Schwefelsäure-Gehalts. Dieses Salz ist in einiger Menge in concentrirtem Alkohol löslich, und kann dadurch sehr wohl von anhängenden Theilen des vorhergehenden gereinigt werden. Ungeachtet der Schwierigkeit, den brennbaren Bestandtheil in dieser Verbindung auf eine solche Weise zu zerstören, dafs sich die Schwefelsäure-Menge ohne Verlust bestimmen läfst, so glaubt doch Magnus gefunden zu haben, dafs die Schwefelsäure darin nur halb so viel Basis, als in ihrem freien Zustande sättigt. Die Analyse gab: Baryt 39,677, Schwefelsäure 41,558, Kohlenstoff 12,830, Wasserstoff 2,623, Sauerstoff 4,216, was genau mit der oben angeführten Berechnung übereinstimmt. Dieses Salz hat also mit dem vorhergehenden vollkommen gleiche Zusam-

mensetzung, und enthält eine gleich zusammengesetzte Säure, die von der ersteren eine isomerische Modification sein muſs, für die Magnus den Namen *Isoethionsäure* vorschlägt. Im Zusammenhang hiermit schlägt er vor, die Weinschwefelsäure *Althionsäure*, und die Aetherschwefelsäure, wie schon erwähnt, *Ethionsäure* zu nennen. — Magnus versuchte auch, die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in Aether zu leiten. Sie vereinigen sich nach allen Verhältnissen. Es bildet sich dabei Aetherschwefelsäure, aber auch viel schwefelsaures Aetherin oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, wovon sich mit Alkohol nichts bildet. Das letztere wird durch Wasser niedergeschlagen.

Untersuchungen über diese Säure in abgeschiedener Form, so wie über ihre übrigen Salze, hat er nicht mitgetheilt. Das Resultat der weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand ist von so hohem theoretischen Interesse, daſs wir hoffen dürfen, er werde auf ihre Mittheilung nicht lange warten lassen.

Weinchlorwasserstoffsäure.

Ein sehr interessanter Gegenstand derselben Art ist von Hayes *) zur Sprache gebracht worden. Derselbe leitete Chlorgas in Alkohol, schlug den Aether mit Wasser nieder, sättigte die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, destillirte den zurückbleibenden Alkohol und Aether ab, filtrirte die Lösung des Kalksalzes und dampfte ab. Indem sich die Flüssigkeit concentrirte, bildete sich auf der Oberfläche derselben eine Salzkruste, die, so oft sie sich bildete, von Neuem abgenommen wurde, und zuletzt wurde die concentrirte Flüssigkeit erkalten gelassen. Da-

*) N. Journ. der Ch. und Ph. V. 361. Aus Silliman's Journ. XXII. 141.

Dabei schoſs ein anderes Salz in nadelförmigen Krystallen an. Durch Umkrystallisiren können beide Salze gereinigt werden.

Das erstere, als Salzkruste abgesetzte, bildet nach dem Wiederauflösen und Umkrystallisiren rechtwinklige, tafelförmige, oft strahlenförmig gruppirte Krystalle. Es ist gelb und perlmutterglänzend. Bei +100° verliert es nichts an Gewicht; zwischen +150° und 200° wird es braun und gibt einen weiſsen Dampf, indem es schmilzt, und zuletzt bleibt mit Kohle gemengtes Chlorcalcium zurück. Dieses Salz krystallisirt nur während der Abdampfung. Seine in der Wärme gesättigte Lösung, sowohl die in Wasser, als die in Alkohol, setzt beim Erkalten nichts ab. Die Lösung fällt Silber-, Blei- und Kupfersalze. Quecksilberoxydulsalze geben einen Niederschlag, der sich jedoch bei Zugieſsung von mehr Wasser auflöst.

Das andere Salz krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung, hat ebenen Querbruch, ist farblos, durchsichtig, in der Luft unveränderlich. In der Wärme verwittert es zu Pulver, und wird von höherer Temperatur zersetzt, indem es sich verkohlt und ein Gemenge von Chlorcalcium und kohlensaurer Kalkerde zurückläſst. In Wasser ist es leichtlöslich, schwerer löslich in Alkohol, und krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Auflösung. Die Auflösung gibt in salpetersaurem Silber einen starken, weiſsen, käsigen Niederschlag, keinen dagegen in salpetersaurem Bleioxyd, selbst wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt sie einen Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich in Wasser auflöst. Mit Kupfer- und Baryt-Salzen entsteht kein Niederschlag.

Man erhält dieselben Salze, wenn chlorigsaure Kalkerde (Chlorkalk) mit dem gleichen Gewicht Alkohol angerührt, abgekühlt und 30 Stunden stehen gelassen wird. Das Ganze ist alsdann in eine consistente Masse verwandelt, die mit einem gleichen Volumen warmen Wassers ausgezogen wird. Hayes nennt das erstere dieser Salze Chlorovinate, und das letztere Chlorovinite of lime. Die versprochene Fortsetzung dieser Versuche ist noch nicht erschienen. Es ist aber leicht einzusehen, wie viel Stoff zur näheren Entwickelung der im Vorhergehenden abgehandelten theoretischen Fragen in der Existenz dieser Verbindungen, die so leicht zu analysiren sein müfsten, liegen könnte.

Brom und Alkohol.

Löwig *) hat eine Arbeit über die Wirkung des Broms auf Alkohol mitgetheilt, aus der hervorgeht, dafs diese Wirkung ganz analog ist mit der des Chlors, so wie sie von Liebig beschrieben worden ist (Jahresb. 1833, p. 294.). Das Brom wirkt sehr heftig auf den wasserfreien Alkohol, und das Gemische geräth dabei in's Kochen. Werden die dabei entstehenden flüchtigen Producte durch drei mit einander communicirende Flaschen geleitet, wovon die erste leer ist, die zweite Wasser, und die dritte kaustisches Kali enthält, so bekommt man in den beiden letzten fast nur Bromwasserstoffsäure. Löwig nahm zu 1 Th. wasserfreiem Alkohol $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Brom, welches allmälig zugesetzt wurde; wenn ein neuer Zusatz kein Kochen mehr verursachte, wurde das übrige auf einmal zugesetzt und die Masse bis zu $\frac{1}{8}$ Rückstand abdestillirt. In dem Destillationsgefäfs blieb dann eine ölartige Flüssigkeit, welche sich nach einigen Tagen in zwei Schich-

*) Annalen der Pharm. III. 288.

ten trennte. Die obere davon war Bromal, analog Liebig's Chloral, die untere schwerer Bromäther, beide verunreinigt durch Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure. In der ersten, anfänglich leeren Flasche hatten sich ebenfalls zwei Flüssigkeits-Schichten angesammelt. Die obere war Bromal, die untere Bromwasserstoffäther. In seinem rohen Zustand war dieser von aufgelöstem Brom röthlich gefärbt, konnte aber durch kaustisches Kali und selbst durch Wasser entfärbt werden. Nach einigen Tagen setzte er alsdann einen weifsen, festen Körper ab, von welchem nach der Destillation des Aethers noch etwas mehr zurückblieb. Dieser feste Körper ist ein Bromkohlenstoff. Der destillirte Aether hat einen angenehmen, süfsen, etwas brennenden und lange anhaltenden Geschmack, und einen durchdringenden, ätherartigen Geruch. Er läfst sich schwer entzünden und verbrennt mit einer grünen Flamme und dem Geruch nach Bromwasserstoffsäure. In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, wird er in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Sein spec. Gewicht ist 1,40. Er löst sich nur unbedeutend in Wasser auf, vermischt sich aber mit Alkohol und gewöhnlichem Aether nach allen Verhältnissen.

Bromwasserstoffäther.

Vom schweren Bromäther wird das Bromal auf dieselbe Weise, wie das Chloral, durch Schwefelsäure befreit. Es ist eine ölige, wasserklare Flüssigkeit, die auf Papier einen verschwindenden Fettflecken macht. Sein spec. Gew. ist 3,34. Sein Siedepunkt liegt über +100°. Es destillirt unverändert über. Es hat einen eignen, zum Thränen reizenden Geruch, einen scharfen, brennenden und anhaltenden Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, und ist völlig neutral. Es löst Phos-

Bromal.

phor und Schwefel auf, verbindet sich mit Brom, wird von Chlor und von rauchender Salpetersäure, aber nicht von Schwefelsäure zersetzt. Von den Basen wird es leicht zersetzt, aber nur unter Mitwirkung des Wassers, gerade so wie das Chloral, in Bromür, ameisensaures Salz und einen eignen Bromkohlenstoff, $C^2 Br^5$. Es besteht aus Brom 84,54, Kohlenstoff 9,71 und Sauerstoff 5,75 $= C^9 Br^{12} O^4$, hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Chloral. Welche rationelle Formel dieser Art von Verbindungen zukomme, ist gegenwärtig schwer einzusehen.

Mit Wasser kann es sich zu einem krystallisirten Körper verbinden. Wird es mit etwas Wasser vermischt 8 bis 10 Tage lang stehen gelassen, so erhält man schöne grofse Krystalle von der Form des Kupfervitriols. Denselben Körper erhält man, wenn man Bromal neben ein Gefäfs mit Wasser unter eine Glocke stellt. Es verwandelt sich dabei zuletzt gänzlich in Krystalle. Diese sind so leicht schmelzbar, dafs sie schon von der Wärme der Hand flüssig werden. Sie enthalten unverändertes Bromal, nach dem sie schmecken und riechen. Concentrirte Schwefelsäure entzieht ihnen das Wasser und scheidet das Bromal ab. Sie bestehen aus 1 Atom Bromal und 1 Atom Wasser. Mit mehr Wasser scheinen sie sich nicht verbinden zu können. Etwas Analoges mit der durch Wasser bewirkten Veränderung des Chlorals hat Löwig nicht angeführt.

Bromkohlenstoff.

Der Bromkohlenstoff, der durch Zersetzung des Bromals mit einer wasserhaltigen Basis entsteht, wird davon abdestillirt und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, um ihn wasserfrei zu erhalten. Er ist eine aromatisch und angenehm riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit von 2,10 spec. Gewicht. In Wasser ist er wenig löslich, welches jedoch sei-

nen Geruch und Geschmack annimmt. Löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Entzündlich; nicht zersetzbar durch Kalium, welches sich jedoch in seinem Dampf entzündet und verbrennt, unter Abscheidung von Kohle. Sein Dampf wird durch glühende Metalle und Metalloxyde zersetzt. Er besteht aus 34,04 Brom und 5,86 Kohlenstoff $=C^2Br^3$.

Producte der Essiggährung.

Die neue Methode, eine so beschleunigte Essiggährung zu bewirken, daſs eine gehörig gemischte spirituöse Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden in Essig verwandelt wird, welche Methode lange ein Geheimniſs war, welches der Erfinder und Verbesserer an Fabrikanten verkaufte, ist nun bekannt gemacht worden *). Sie besteht darin, daſs die Flüssigkeit, die mit einer zur Essiggährung disponirenden Substanz, aus Kartoffeln oder Erdäpfeln, versetzt ist, langsam über Hobelspähne flieſsen gelassen wird, die sich in einem groſsen Gefäſse, einem Fasse, befinden, worin gleichzeitig Luftwechsel statt finden kann. Die Flüssigkeit, indem sie gleichförmig über die Oberfläche der Hobelspähne verbreitet wird, wird dadurch gänzlich in Oberfläche verwandelt, und oxydirt sich auf Kosten der Luft mit einer solchen Schnelligkeit, daſs die Temperatur in dem Apparat bis auf +34° à 36° steigt, wobei es jedoch eine Bedingung ist, daſs auch die Temperatur der umgebenden Luft höher als die gewöhnliche sei. Während oben in das Gefäſs ein Strahl der spirituösen Flüssigkeit auf die Hobelspähne läuft, flieſst unten beständig fertiger Essig ab.

Hr. Pasch hat von der schwedischen Regierung

---

*) Wagenmann in Poggendorff's Annal. XXIV. 549, und vollständiger in Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, I. 433.

ein ausschliefsliches Privilegium auf eine von ihm erfundene Methode, aus den Producten der Holz-Destillation reinen Essig zu bereiten, erhalten. Diese Methode übertrifft alle anderen bis jetzt versuchten an Leichtigkeit der Ausführung und vollkommener Reinheit des Products. Sie ist eigentlich ein technischer Gegenstand und gehört in Hrn. Pascl's technologischen Jahresbericht.

Essiggeist. Dumas *) hat, auf Veranlassung der im vorigen Jahresbericht, p. 304., angeführten Analyse von Liebig, den Essiggeist einer neuen Analyse unterworfen, und findet ihn nun ganz so zusammengesetzt wie Liebig. Er fand, dafs verwitterte essigsaure Baryterde, $\dot{B}a\bar{A} + \dot{H}$, der trocknen Destillation ausgesetzt, 72,2 kohlensaure Baryterde, 1,2 Kohle, 18 Essiggeist, 6,6 Wasser und 1,7 Gase (nebst Verlust) gibt. In völlig reinem Zustand in Gas verwandelt, hat dieser Essiggeist 2,9989 bis 3,006 spec. Gewicht, was mit der gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt. Dumas bemerkt, dafs der Essiggeist, dessen Zusammensetzung mit $C^3 H^6 O$ ausgedrückt wird, Essigsäure sei, von der 1 Atom Kohlensäure weggegangen ist $= C^4 H^6 O^3 - CO^2$, woraus also seine Bildung aus essigsauren Salzen, deren Basis kohlensauer zurückbleibt, leicht zu verstehen sei. Eine andere rationelle Formel für diesen Körper, als $C^3 H^6 + O$, läfst sich noch nicht mit Wahrscheinlichkeit vorschlagen.

Nancysäure. Braconnot **) hat die saure Flüssigkeit untersucht, in welcher die französischen Gerber die Häute schwellen und die sie Jusée nennen. Sie wird erhalten, indem die vom Gerbstoff extrahirte Rinde,

*) Annales de Ch. et de Ph. XLIX. 208.
**) A. a. O. L. 376.

mit Wasser angerührt, einige Zeit lang liegen bleibt. Sie ist eine braune Flüssigkeit, zuweilen so sauer wie Essig. Bei der Destillation gibt sie verdünnte Essigsäure, und aus dem zur Syrupsconsistenz eingedampften Rückstand krystallisirte ein Salz, welches den gröfsten Theil der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Salze ausmachte. Dieses Salz besteht hauptsächlich aus nancysaurer Kalkerde, gemengt mit etwas Talkerdesalz derselben Säure. Braconnot gibt einige Vorschriften, wie man aus der Jusée die Säure ausziehen und reinigen soll; und führt ferner an, dafs bei der trocknen Destillation aus der Nancysäure eine andere Säure entsteht, welche krystallisirbar ist und andere Salze gibt, als die Nancysäure.

Quellsäure u. Quellsatzsäure.

In der mineralogischen Abtheilung habe ich erwähnt, dafs ich in dem Wasser der Porla-Quelle in Ostgothland zwei Körper organischen Ursprungs, die ich Quellsäure und Quellsatzsäure (Acid. crenicum und apocrenicum von χρηνη Quelle) genannt, gefunden habe. Ich werde hier in der Kürze einige Worte über ihre Darstellung und Eigenschaften angeben. Der Ocker, welcher aus dem Porlawasser niederfällt *), wird im Kochen mit kaustischem Kali behandelt, bis er seine ursprüngliche, fein vertheilte Beschaffenheit in das flockige Ansehen des frisch gefällten Eisenoxydhydrats umgeändert hat. Man filtrirt nun und wäscht das Eisenoxyd aus. Es hält jedoch noch eine Portion Quellsäure zurück, die sich nicht vollständig mit Alkali ausziehen läfst. Die ablaufende Flüssigkeit ist dunkelbraun. Sie wird mit Essigsäure gesättigt, die man in geringem Ueberschufs

*) Auch in den Ockern aus anderem Wasser habe ich diese Säuren gefunden.

zusetzt, und diese Flüssigkeit nun mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt, so lange der sich bildende Niederschlag braun ist oder es nach wenigen Augenblicken wird. Derselbe ist quellsatzsaures Kupferoxyd, welches in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Die Lösung wird filtrirt, mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt und ferner mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, wobei sich ein grauweifser, in's Grüne ziehender Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd bildet. Nachdem man einen Ueberschufs des Fällungsmittels zugesetzt hat und das Gemische bei +60° bis 80° einige Stunden lang digerirt, setzt sich noch mehr quellsaures Kupferoxyd ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und darauf mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Dabei nehme man so wenig Wasser wie möglich, weil, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, man eine braune Masse erhält, die durch das Filtrum geht und sich auch für sich nicht klärt, wenn sie nicht abgedämpft wird, wodurch aber alsdann die Auflösung kupferhaltig wird. Die abfiltrirte Säure ist dunkelgelb. Sie wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher ein quellsaures Salz, gewöhnlich von Kalkerde, ungelöst läfst, und die Alkohollösung wieder im leeren Raum abgedampft. Hierbei bleibt eine braune, firnifsartige, harte Masse zurück. Die braune Farbe ist jedoch nicht der Säure eigenthümlich, sondern rührt von einer Portion Quellsatzsäure, die theils ursprünglich eingemengt war, theils sich durch Einflufs der Luft aus der Quellsäure gebildet hat. Um dieselbe wegzunehmen, wird die Säure in Wasser gelöst, und zu dieser Auflösung in kleinen Antheilen nach einander essigsaures Bleioxyd gesetzt, so lange der anfänglich weifse Niederschlag nach einer Weile braungelb wird. Wenn

diefs nicht mehr geschieht, wird die Flüssigkeit abfiltrirt und die Quellsäure mit basischem essigsauren Bleioxyd ausgefällt. Der Niederschlag ist weifs, mit einem schwachen Stich in's Gelbe. Er wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Säure, die nun kaum gelblich gefärbt ist, im luftleeren Raum abgedampft. Es bleibt eine anfänglich harte, durchsichtige, schwach gelbe, nicht im Geringsten krystallinische Masse zurück, die später weiter austrocknet und in allen Richtungen zerspringt, so dafs sie undurchsichtig wird und wie krystallisirt, zugleich aber auch viel gelber aussieht. Diefs ist der reinste Zustand, in dem ich die Quellsäure erhalten habe. Sie hat keinen Geruch, der nicht einem Rückstand von Alkohol zugeschrieben werden könnte; ihr Geschmack ist bei der ersten Berührung mit der Zunge deutlich sauer, hintennach aber rein zusammenziehend; sie röthet stark Lackmuspapier, löst sich leicht sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol, wird allmälig beim Zutritt der Luft zersetzt, indem sie sich dunkel färbt und nun Quellsatzsäure enthält. Ihre Lösung in Wasser schmeckt nicht sauer, sondern blofs zusammenziehend, röthet aber stark Lackmuspapier.

Mit den Salzbasen bildet sie eigene Salze. Mit Kali, Natron und Ammoniak gibt sie völlig neutrale Salze, die zu braunen, extractartigen Massen, ohne die geringsten Spuren von Krystallisation, eintrocknen. Das Ammoniaksalz wird dabei sauer und röthet dann Lackmuspapier. Diese Salze sind in wasserfreiem Alkohol völlig unlöslich, und nur etwas löslich in wasserhaltigem. Das Kali- und Natronsalz geben bei der trocknen Destillation eine alkalische Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak enthält, woraus also hervorgeht, dafs diese Säure Stickstoff enthält. Die alkalischen Salze werden selbst

schon während der Sättigung dunkler, so daſs die Lösung braun wird. Man kann sie indessen einigermaaſsen farblos erhalten, wenn zu einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol eine Lösung von Quellsäure in Alkohol gemischt wird, wobei sich das Salz in weiſsen, etwas gelblichen, in der Luft dunkler werdenden Flocken niederschlägt. Auch durch Thonerdehydrat, womit man das Salz digerirt, kann die braune Farbe weggenommen werden. Die quellsauren Salze mit den alkalischen Erden sind in Wasser löslich, jedoch nur schwerlöslich. Sie bilden nach dem Abdampfen eine firniſsartige Masse. Die Quellsäure fällt das essigsaure Bleioxyd mit weiſser oder weiſsgelber Farbe, das essigsaure Kupferoxyd mit grünlichweiſser Farbe. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches Salz, fällt aber das Eisenoxyd, selbst aus dessen neutralem schwefelsauren Salz. Der Niederschlag ist weiſs, in's Graurothe, und löslich in kaustischem Ammoniak.

Die *Quellsatzsäure* wird, unter denselben Vorsichtsmaaſsregeln, vermittelst Schwefelwasserstoffgas aus dem quellsatzsauren Kupferoxyd erhalten. Sie hat eine braune Farbe, schmeckt adstringirend und nicht sauer, röthet aber Lackmus. Sie verbindet sich mit Quellsäure und ist dann viel löslicher. Aus dieser mit Alkali gesättigten Verbindung kann die Quellsatzsäure vollkommen durch Digestion mit Thonerdehydrat gefällt werden, so daſs die Flüssigkeit dann nur quellsaures Alkali enthält und die Lösung nur gelb bleibt. Die Quellsatzsäure ist in reinem Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich, wiewohl erst nach längerer Einwirkung. In beiden ist sie aber schwer löslich. Aus der wäſsrigen Lösung wird sie durch Salzsäure und durch Salmiak gefällt. Sie bildet dann dunkelbraune Flocken, die sich beim

Auswaschen wieder auflösen. Mit den Alkalien gibt sie schwarze, neutrale Salze, die einem eingetrockneten Pflanzenextract gleichen und in Alkohol, selbst wasserhaltigem, vollkommen unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer. Die Erdsalze sind viel schwerlöslicher als die quellsauren. Mit Eisenoxydul gibt sie ein lösliches, mit Eisenoxyd ein unlösliches Salz, welches jedoch von kaustischem Ammoniak, und theilweise auch von kaustischem Kali aufgelöst wird. Die quellsatzsauren Salze geben, wie die quellsauren, bei der trocknen Destillation Ammoniak. Im Allgemeinen scheint sich die Quellsatzsäure zur Quellsäure wie ein Extractabsatz zum Extract zu verhalten, woher der Name Acidum apocrenicum.

Diese Säuren stammen ganz und gar von zerstörten organischen Stoffen her. Sie sind in zu Pulver zerfallenem Holz und in der Erde enthalten, und sie scheinen das zu sein, was man im Allgemeinen Extractivstoff des Wassers genannt hat. Säuren, die ihnen sehr ähnlich, wenn nicht mit ihnen identisch sind, erhält man, wenn Humus, Holzkohle, Roheisen u. dergl. mit Salpetersäure behandelt wird. In Betreff der Details verweise ich auf meine Abhandlung in den K. Vet. Acad. Handl. för 1833 *).

Petroleum.

De Saussure **) hat einige mit der gereinigten Naphta von Amiano angestellte Versuche bekannt gemacht. Ihr spec. Gewicht ist bei $+16 = 0,753$. Ihr Siedepunkt ist $+70°$, steigt aber allmälig bis zu $+89°$, ehe er fix wird. Sie ist also ein Gemische von mehreren Körpern. In wasserfreiem Alkohol ist sie nach allen Verhältnissen löslich; aber Spiri-

*) Poggend. Annalen, XXIX. 1.

**) Annales de Ch. et de Ph. XL. 230.

tus von 0,835 spec. Gew. löst bei +21° nur 0,14 auf. Als ihr Dampf durch eine mit Eisendrehspähnen gefüllte glühende Porzellanröhre geleitet wurde, schied sich Kohle aus, und es bildete sich ein brennbares Gas, welches aus 52,2 p. c. Kohlenstoff, 41,4 p. c. Wasserstoff und 6,4 p. c. Sauerstoff bestand. Hieraus leitet Saussure für diese Naphta folgende Zusammensetzung ab: Kohlenstoff 84,65, Wasserstoff 13,31, Sauerstoff 2,04. Zugleich enthielt sie eine Spur von Schwefel. Dieses analytische Resultat möchte jedoch keinen Anspruch auf Vertrauen machen können, wenigstens nicht in Betreff des Sauerstoffgehalts.

Dumas hat eine Naphta petrolei analysirt, die er zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	86,40	87,83	3	88,2
Wasserstoff	12,70	12,30	5	11,8.

Das spec. Gewicht ihres Gases fand er 2,83. Berechnet aus dem Gewichte der Bestandtheile in Gasform, condensirt von 8 Volumen zu 1, würde es 2,870 sein. Diese Uebereinstimmung ist leidlich, daſs sich aber die Analysen der Formel mehr genähert hätten, wäre mit Recht zu wünschen gewesen.

Producte der trocknen Destillation. Wachsöl.

Ettling *) hat das Wachsöl untersucht, nachdem es von Paraffin und Margarinsäure, die ihm die Eigenschaft zu erstarren ertheilen, befreit war. Das rohe Wachsöl wurde mit 4 Th. Wassers umdestillirt, bis die Hälfte übergegangen war, das Destillat vom Wasser abgenommen und mit etwas Kalihydrat, welches einen braunen Stoff auszieht, in Berührung gelassen. Darauf wurde es mit Chlorcalcium destillirt und rectificirt. Es ist nun ein blaſsgelbes, aro-

*) Annalen der Pharmacie, II. 263.

matisch, nicht brenzlich riechendes Oel, von anfangs mildem, hintennach anhaltend fremdem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,7502, und sein Siedepunkt +137°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.			At.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,19	85,374	85,535	1	85,965
Wasserstoff	13,93	14,403	14,224	2	14,035
Sauerstoff	1,88	0,223	0,241.		

Da dieser Sauerstoffgehalt wohl schwerlich als wesentlich betrachtet werden kann, so wäre dieses Oel wieder eine neue, vermuthlich polymerische Form von CH.

Kreosot.

Bei Fortsetzung seiner interessanten Untersuchungen über die Destillationsproducte organischer Körper hat Reichenbach, aufser den in vorhergehenden Jahresberichten erwähnten Stoffen noch mehrere andere neue entdeckt *). Es glückte ihm namentlich, einen Stoff zu isoliren, der besonderes Interesse darbietet wegen seiner längst bekannten ökonomischen Anwendung zum Räuchern des Fleisches, wiewohl er für sich bis jetzt unbekannt war. Reichenbach hat ihn *Kreosot* genannt (von *κρεας* Fleisch, im Genitiv contrahirt zu *κρεως*, und *σωζω*, ich bewahre), weil er den mumifierenden Bestandtheil der Holzsäure ausmacht. Im Holzessig von Buchenholz sind ungefähr 1½ Procent davon enthalten, aber der Theer von demselben Holz enthält 20 bis 25 p. c. Aufserdem ist dieses Kreosot in allen Destillationsproducten von Thier- und Pflanzenstoffen enthalten. Seine Abscheidung aus dem Holzessig oder Theer ist ein langwieriger und verwickelter Prozefs. Der Holzessig wird bis zu +70° à 80° erhitzt, und bei dieser Temperatur vollkommen mit

*) N. Journ. der Ch. u. Ph. VI. 301.

Glaubersalz, am besten verwittertem, gesättigt. Sobald diefs der Fall ist, scheidet sich das vorher aufgelöst gewesene Pechöl auf die Oberfläche ab und wird abgenommen. Aus diesem oder dem Theer wird alsdann das Kreosot folgendermaafsen bereitet: Der Theer wird erst so weit umdestillirt, bis dafs ungefähr 56 Procent übergegangen sind, worauf man die Destillation unterbricht. Das Destillat besteht meist aus zwei Schichten öliger Flüssigkeit, zwischen denen sich eine Schicht sauren Wassers befindet. Die untere Schicht enthält das Kreosot. Sollte man keine zwei Schichten bekommen haben, so wird das Destillat umdestillirt, und was übergeht in einzelnen Portionen aufgesammelt. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion, sobald es unterzusinken anfängt, enthält es Kreosot und wird dann besonders genommen. Sobald sich ein grauer Dampf zeigt, wird die Destillation beendigt, weil dann Paraffin überzugehen anfängt.

Das Destillat wird warm mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange ein neuer Zusatz beim Umschütteln Aufbrausen bewirkt. Nach dem Erkalten wird das Oel abgeschieden und wiederum destillirt, mit der Vorsicht, dafs es nicht anbrenne. Was zuerst kommt, ist eupionhaltig und schwimmt auf Wasser; es wird weggenommen. Was untersinkt wird aufgefangen. Man darf nicht zur Trockne destilliren. Das Destillat wird nun mit verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, welche Ammoniak daraus aufnimmt. Die Flüssigkeit mufs nach lange fortgesetztem Schütteln noch sauer sein; das Oel wird abgegossen, gewaschen und abermals über eine frische Portion verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das Destillat wird mit einer kaustischen Kalilauge von 1,12 spec. Gew. behandelt, wobei sich das Kreosot auflöst und ein

Rückstand von Eupion abscheidet. Dieser wird abgenommen, die Flüssigkeit dann langsam zum Kochen erhitzt und langsam erkalten gelassen. Sie wird dabei braun, dadurch dafs sie Sauerstoff aufsaugt und eine eingemengte fremde Materie zerstört wird. Alsdann wird das Kreosot durch Schwefelsäure niedergeschlagen, mit Wasser ausgewaschen, von Neuem in kaustischem Kali aufgelöst und erhitzt, wiederum niedergeschlagen, und diefs so lange wiederholt, als es noch von kaustischem Kali braun wird. Nach der letzten Ausfällung wird es mit Wasser gewaschen, bis es nicht mehr Lackmus röthet, und dann über ganz wenig Kalihydrat destillirt, indem man abbricht, so wie sich der Rückstand in der Retorte zu färben anfängt. Das Destillat ist nun das Kreosot. Das erste, was übergeht, ist etwas wasserhaltig, was nachher kommt, ist wasserfrei.

Reichenbach hat die Eigenschaften des Kreosots mit solcher Ausführlichkeit untersucht, dafs wohl wenige Körper so vollständig gekannt sein möchten. Es ist eine klare, farblose, ölig dickfliefsende, völlig neutrale Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an den von geräuchertem Fleisch etwas erinnert, und einem beifsenden Geschmack, indem es da, wo es die Zunge berührt, sie desorganisirt, und alsdann nach der Vermischung mit dem Speichel süfslich schmeckt. Auch auf anderen Theilen des Körpers wird die Oberhaut davon zerstört und löst sich nach einiger Zeit ab. Es bricht das Licht ungefähr wie Schwefelkohlenstoff. Sein spec. Gew. ist bei $+20° = 1{,}037$; sein Siedepunkt $+203°$. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sein Dampf zersetzt; es gibt Naphtalin, Kohle und eine eigene

fette, nicht weiter untersuchte Substanz. Ohne Docht ist es schwer entzündlich, verbrennt aber dann mit klarer, rufsender Flamme. In der Luft verändert es sich nicht, verharzt sich aber leicht durch oxydirende Mittel, durch Salzbilder, Salze von Eisenoxyd, Platinoxyd, durch Chlorgold, Mangansäure etc. Von Salpetersäure wird es mit einer an Explosion gränzenden Heftigkeit oxydirt. Es löst Schwefel auf, besonders in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt der Schwefel heraus. Auch Phosphor löst es auf; die in der Wärme gesättigte Auflösung ist dunkelgelb und bleibt beim Erkalten klar. Im Kochen löst es Selen auf, welches sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Kalium oxydirt sich darin. Das wasserfreie Kali löst sich in Kreosot auf, welches sich dadurch verdickt, aber vom Kali wieder abdestillirt werden kann. Dasselbe ist mit Natrium der Fall. Mit Wasser geschüttelt, nimmt das Kreosot bei +20° $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf, und das Wasser löst auf 100 Th. nur $1\frac{1}{4}$ Th. Kreosot auf. Bei +100° löst es $4\frac{1}{2}$ Th. auf, wovon sich beim Erkalten wieder $3\frac{1}{4}$ Th. ausscheiden. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff vermischen sich mit dem Kreosot nach allen Verhältnissen. Schwefelsäure färbt sich damit roth, rothbraun und in der Wärme zuletzt schwarz, unter Zersetzung. Von verdünnten Säuren wird es etwas aufgelöst. Essigsäure vermischt sich nach allen Verhältnissen damit. Verdünnte Essigsäure löst in der Kälte 6 Procent, und in der Wärme 10 p. c. Kreosot auf. Mit Kali verbindet es sich. Wie erwähnt, löst es wasserfreies Kali auf, und mit geschmolzenem Kalihydrat zusammengebracht, löst es eine Portion wasserfreies Kali auf, während wasserhaltigeres Kalihydrat abgeschieden wird. Auch in Auflösung verbindet sich das Kali mit Kreosot

und ist die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so setzt sie nach einiger Zeit Kreosotkali in glänzenden, perlmutterartigen Blättern ab. Diese Verbindung ist leichtschmelzbar, und gleicht in geschmolzenem Zustand einem Oel. Ist die Kalilauge sehr über 1,38 concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines öligen Liquidums ab, welches sich allmälig mit Krystallen erfüllt. Natron verhält sich eben so damit. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst. Alle diese Verbindungen mit Alkali saugen allmälig Sauerstoff auf und färben sich gelb, indem das Kreosot zerstört wird. Aus einer Kali-Lösung, worin ein Theil des Kali's mit Schwefelsäure gesättigt ist, schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von schwefelsaurem Kali in chemischer Verbindung mit Kreosotkali nieder. Mit Kalkhydrat verbindet es sich zu einer schmierigen Masse, die bald erstarrt und ein rosenrothes Pulver bildet. Mit Barythydrat bildet es eine schmierige, durchsichtige Masse, die nicht so leicht trocknet. — Als Lösungsmittel betrachtet, löst das Kreosot, besonders in der Wärme, auf: Borsäure, die meisten krystallisirten Pflanzensäuren, und vor allen Kohlenstickstoffsäure, Kupferoxyd (welches eine braune Lösung gibt), eine Menge Salze, besonders essigsaure, einige salpetersaure Metallsalze, Chlorcalcium, vegetabilische Salzbasen, fette Oele, Campher, Harze, Farbstoffe, selbst Indigo, der von Alkohol in Flocken, und von Essigsäure in Krystallen gefällt wird. Mehrere dieser Substanzen krystallisiren aus der Auflösung in Kreosot, wie aus Wasser. Dagegen löst es nicht Salpeter, Salmiak, Borax, schwefelsaures Kali etc., nicht Zucker, Gummi, Stärke, Cautschuck, das nicht einmal darin aufquillt. Am merkwürdigsten von allen ist sein Verhalten zu den eiweifsar-

tigen Bestandtheilen des Blutes. Von reinem Kreosot werden Eiweifs und Farbstoff sogleich zu einem Klumpen coagulirt, langsamer von seiner wäfsrigen Auflösung, und alsdann faulen diese Substanzen nicht mehr. Faserstoff und Fleisch, einige Zeit lang in eine wäfsrige Auflösung von Kreosot gelegt und dann herausgenommen, faulen, selbst in warmer Sommerluft, nicht mehr, sondern trocknen allmälig ein, und sind dann so zu sagen geräuchert; die Quantität von Kreosot, welche diese Wirkung hervorbringt, ist äufserst gering. Faules Fleisch, mit einer wäfsrigen Kreosotlösung bestrichen, verliert nicht seinen faulen Geruch, trocknet aber dann ein, ohne weiter zu faulen. Lebende Pflanzen werden von der Kreosotlösung sehr schnell getödtet. Reichenbach führt dabei an, dafs es, bei bösartigen Geschwüren, Knochenfrafs u. dergl. angewandt, eine Heilkraft gezeigt habe, die alle Erwartung übersteige.

Nach einer privatim mitgetheilten Analyse von Liebig besteht das Kreosot aus 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff.

Picamar. Unter diesen Destillationsproducten hat Reichenbach *) noch einen anderen Stoff entdeckt, den er *Picamar* (von Pix und amarum), oder Theerbitter nennt, und der sich durch einen besonders bitteren Geschmack auszeichnet. Er ist ein dickfliefsendes, farbloses Oel, von schwachem Geruch, 1,095 spec. Gewicht, welches bei +270° siedet und nicht bei —16° erstarrt. Man erhält es, wenn der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer destillirt und das Destillat dergestalt fractionirt wird, dafs der in der letzten Hälfte übergehende Theil, der zwischen 0,9 und 1,15 spec. Gewicht hat,

*) Privatim mitgetheilt.

aufgefangen wird. Es wird in seinem 8fachen Gewichte einer kaustischen Kalilauge von 1,16 spec. Gew. aufgelöst und einige Tage lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen, wobei allmälig Picamarkali anschiefst, und mehr als die Hälfte der Flüssigkeit anfüllt. Man giefst die Flüssigkeit ab und prefst die Krystalle aus, die man noch mehrere Male durch Wiederauflösung in warmer Kalilauge umkrystallisirt, worauf sie durch Salzsäure zersetzt werden. Hierdurch erhält man ein Oel, welches man überdestillirt und welches das Picamar ist. Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wäfsrige Lösung süfslich und nach Rauch schmeckt, während jenes bitter schmeckt; auch zeichnet es sich durch seine Eigenschaft aus, sich mit kaustischem Alkali zu verbinden und sogleich daraus zu krystallisiren, wenn die Lauge etwas concentrirt ist. Wasser löst kaum $\frac{1}{1000}$ davon auf. Es wird nicht von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgelöst, vermischt sich nicht mit Eupion, wohl aber mit fetten und flüchtigen Oelen. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst; von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich nicht damit, mit Ausnahme der Essigsäure, die grofse Verwandtschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hülfe der Wärme Selen; Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwickelung. Goldchlorid wird davon hochblau gefällt; Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte Säuren organischen Ursprungs auf; es löst Harze, Campher, aber nicht Cautschuck. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft; nachdem sie damit zu-

sammengeschmolzen waren, scheiden sie sich wieder beim Erkalten aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt, bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen.

Naphtalin. Von Laurent *) ist eine Bereitungsart des Naphtalins aus Steinkohlentheer angegeben worden, welche die im vorigen Jahresbericht, p. 308., mitgetheilte Angabe von Brocke bestätigt. Steinkohlentheer wurde destillirt, bis die Hälfte übergegangen war, und durch das so erhaltene Steinkohlenöl 4 Tage lang ein Strom von Chlorgas geleitet. Es entwickelte sich dabei Salzsäuregas, welches grofsentheils in einer Vorlage condensirt werden konnte, indem sich darin eine saure, weinrothe Flüssigkeit ansammelte. Nach beendigter Operation war das Oel schwarz, wie Theer. Es wurde mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure nebst einer anderen Substanz auszog, die von Ammoniak in Gestalt weifser Flocken gefällt wurde, welche sich nach einigen Augenblicken zu grünen Kugeln von starkem, anhaltendem Geruch vereinigten. Sie wurde nicht weiter untersucht. Das schwarze Oel wurde dann destillirt, bis sich die Masse in der Retorte in eine poröse Kohle zu verwandeln anfing. Das übergegangene Oel wurde in einer Kältemischung bis zu —10° abgekühlt, und setzte eine grofse Menge Naphtalin ab, welches abfiltrirt, ausgeprefst, und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt wurde. Die Quantität war so bedeutend, dafs Laurent glaubt, es könne zu sehr geringem Preis bereitet werden. Er macht es wahrscheinlich, dafs das

*) Annales de Ch. et de Ph. XLI. 214.

Naphtalin reichlicher aus altem, als aus frischem Steinkohlentheer erhalten werde; auch hat Connel *) Naphtalin, wahrscheinlich mit der Länge der Zeit gebildet, in grofsen Krystallen in einer alten, lange ungebrauchten Gasbeleuchtungsanstalt gefunden. Laurent hat das Naphtalin in Dumas's Laboratorium analysirt, und hat es aus 93,90 Kohlenstoff und 6,10 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden, also übereinstimmend mit Faraday's Resultat, entsprechend der Formel $C^5 H^4$.

Nachher hat Dumas **) selbst, um Laurent's Analyse zu bestätigen, noch einige hierher gehörige Versuche hinzugefügt. Nach ihm schmilzt das Naphtalin bei +79° und kocht bei +212°. Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,528. Wenn das Naphtalin aus 5 Volumen Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff, condensirt zu 1 Volumen, besteht, so wiegt das Gas 4,489 und sein Atom 407,149. Im vorhergehenden Jahresbericht erwähnte ich Oppermann's Analyse des Naphtalins, nach der es aus $C^3 H^2$ bestehen würde, was auf dieselbe Quantität Wasserstoff 1 Atom Kohlenstoff weniger ausmacht. Im procentischen Resultat ist diefs nur ein sehr geringer Unterschied, allein im spec. Gewicht des Gases ist der Unterschied so grofs, dafs nach $C^3 H^2$ das Gas nur 2,666, und nach $C^6 H^4$ 5,332 wiegt. Die Bestimmung des spec. Gewichts des Gases scheint also eine sichere Controle für die Entscheidung, welches von beiden das richtige ist, zu sein. Ferner hat Dumas das schon vorher von Laurent beobachtete, aber nicht erforschte Verhalten des Chlors zum Naphtalin untersucht. Es schmilzt im Chlorgas, erstarrt

---

*) N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. VI. 104.

**) Annales de Ch. et de Ph. L. 182.

aber bald wieder, und es entwickelt sich dabei eine gewisse Menge Salzsäure. Dumas führt an, dafs dieser Körper bei der Destillation, so wie auch mit Alkali, Erscheinungen darbiete, worüber er später Mittheilungen machen werde. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Wasserstoff	3,12	4	2,94
Kohlenstoff	44,69	5	45,00
Chlor	52,19	2	52,06,

was die rationelle Formel $C^5 H^4 + Cl$ gibt, also genau eine Verbindung von 1 Atom Naphtalin mit 1 Doppelatom Chlor. Da bei der Bereitung dieses Präparats das Chlor Wasserstoff weggenommen, ohne dafs sich Chlorkohlenstoff gezeigt hat, und ohne dafs in der neuen Verbindung ein Ueberschufs von Kohlenstoff gefunden wurde, so sucht Dumas hiermit seiner Analyse der Verbindung von Chlor mit ölbildendem Gas, die, wie im vorigen Jahresbericht, p. 289., erwähnt ist, von der von Liebig abweicht, eine Bestätigung zu geben. Einem aufmerksamen Betrachter dieses Gegenstandes möchte es indessen scheinen, als rechtfertige dieses Verhalten ein Mifstrauen in das Resultat des analytischen Versuchs, so lange bis entschieden sei, wohin der Kohlenstoff gekommen ist, den das Chlor vom Wasserstoff geschieden hat.

Naphtalinschwefelsäure.

Liebig und Wöhler *) haben die Naphtalinschwefelsäure einer Analyse unterworfen. Nach ihnen erhält man diese Säure am besten und ohne Verlust an Naphtalin, wenn man wasserfreie Schwefelsäure dazu anwendet. Die Masse schmilzt, färbt sich purpurroth und wird zuletzt schwarzgrün. Wenn sie

*) Poggend. Annalen.

nachher aufgelöst wird, scheidet sich kein freies Naphtalin ab, und es bildet sich beim Sättigen mit Baryt nur wenig schwefelsaurer, sondern hauptsächlich naphtalinschwefelsaurer Baryt. Bekanntlich sättigt die Schwefelsäure darin, wie bei den Wein- und Aetherschwefelsäuren, nur halb so viel Basis, wie im freien Zustand. Bei der Analyse des wasserfreien Barytsalzes wurde erhalten: schwefelsaurer Baryt 40,50, freie Schwefelsäure 13,92, Naphtalin (im Glühen zerstört) 45,58. Dafs dieses die Zusammensetzung des Naphtalins, nach Oppermann's Analyse, hatte, glaubten sie durch zwei Verbrennungsversuche zu finden, bei denen von 100 Th. Salz erhalten wurde: 43,4 Th. Kohlenstoff und 2,86 Th. Wasser, was jedoch einen Ueberschufs von 0,68 bei der Analyse gibt. Dumas benutzt diese Analyse, um zu beweisen, dafs seine oder Laurent's Analyse die richtigere sei, denn, sagt er, es verhält sich 13,92 : 45,58 wie sich das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu 16,41 verhält. Multiplicirt man aber das oben angeführte Atomgewicht 407,149 mit 4 (wie das des ölbildenden Gases, um in der Weinschwefelsäure das des Aetherins zu erhalten), so bekommt man 1628,596. Und in dem oben angeführten Beispiel vom Chlornaphtalin ist 52,19 : 47,81 = das Gewicht von 1 Doppelatom Chlor zu 405,56. Liebig und Wöhler dagegen geben die Zusammensetzung der Naphtalinschwefelsäure zu $4C^2H^3 + 2\dddot{S}$ an. In ihrer Abhandlung ist die Zahl 4 im ersten Glied vergessen. Durch Vergleichung ihres Resultats mit der Rechnung nach den beiden Formeln ist es indessen leicht einzusehen, dafs es die Ansicht von Dumas bestätigt, und dafs der Versuch unmöglich so schlecht ausgeführt sein kann, dafs nicht dadurch Oppermann's Analyse als vollkommen widerlegt betrach-

tet werden könnte, wenn anders das freie Naphta-
lin derselbe Körper ist, wie das mit der Säure ver-
bundene. Hier die Vergleichung.

		Gefunden.		4 $C^5 H^4$		4 $C^6 H^4$
Baryt		26,58		26,670		24,576
Schwefelsäure		27,94		27,937		25,743
Naphtalin	Kohlenstoff 43,40	45,58	42,61	45,393	47,116	49,681
	Wasserstoff 2,86		2,78		2,465	

Selten stimmen zwei Resultate besser, als di
hier in den beiden ersten Columnen angeführte
überein, und man sieht, daſs der Fehler bei Lie
big und Wöhler nur in der Rechnung liegt. Scho
im vorigen Jahresbericht machte ich, bei Anführun
von Oppermann's Analyse, auf den groſsen Un
terschied in der Zusammensetzung der Naphtali
schwefelsäure aufmerksam, der aus der geringen Pro
cent-Verschiedenheit zwischen seinem und Fara
day's Resultat entsteht, mit dem Wunsche, da
dieser Gegenstand durch eine Analyse der Naphta
linschwefelsäure entschieden werde, der nun auch e
füllt worden ist. Die Zusammensetzung der Naph
talinschwefelsäure ist also $\dddot{S} + 4 C^5 H^4$, und die de
Barytsalzes $\dot{Ba} + (\dddot{S} + 4 C^5 H^4)$.

Paranaphtalin.

Dumas *) hat noch einen anderen, im Oe
vom Steinkohlentheer gefundenen Körper untersuc
den er Paranaphtalin nennt, weil er ihn aus Ko
lenstoff und Wasserstoff in demselben gegenseitige
Verhältniſs wie im Naphtalin zusammengesetzt finde
Die Darstellung desselben beschreibt Dumas fo
gendermaaſsen: „Die Destillation des Steinkohle
theers kann man in 4 unterschiedene Epochen thei
len. In der ersten bekommt man ein Oel, wel
ches nur Naphtalin enthält; in der zweiten wir

*) Annales de Ch. et de Ph. L. 186.

noch ein Oel erzeugt, welches aber sowohl Naphtalin als Paranaphtalin enthält, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen; die dritte gibt ein zähes Destillat, welches meist aus Paranaphtalin und einer zähen Substanz besteht, wovon sich ersteres nur schwer trennen läfst; und die vierte endlich enthält, nebst den Producten der vierten, die rothgelbe Substanz, die sich bei allen Destillationen der Art zuletzt zeigt. Um das Paranaphtalin aus dem Destillat der zweiten Epoche zu erhalten, wird es bis zu —10° abgekühlt. Das Paranaphtalin schiefst dabei in Körnern an; man scheidet es ab und prefst es aus. Mit Alkohol zieht man nachher das noch rückständige Oel und Naphtalin aus, und reinigt alsdann das Paranaphtalin durch 2 bis 3 Mal wiederholte Sublimation. Aus den Producten der dritten und vierten Epoche scheidet man das Paranaphtalin mit der kleinsten möglichen Menge Terpenthinöls ab, welche Lösung man hernach bis zu —10° abkühlt, wobei das Paranaphtalin krystallisirt. Es wird mit Alkohol ausgewaschen und sublimirt."

Nach der Sublimation bildet das Paranaphtalin gewundene, blättrige Krystalle; es schmilzt bei +180° und kocht erst über 300°. Gleichwohl läfst es sich bei einer niedrigeren Temperatur, als wobei es schmilzt, sublimiren. Bei der ersten Sublimation hinterläfst es Kohle, die nachher jedesmal weniger wird. Sein Gas hat 6,741 spec. Gewicht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von kochendem Alkohol wird es in geringer Menge aufgelöst, es scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken ab. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpenthinöl. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutziggrünen Flüssigkeit aufgelöst. Ob es eine entsprechende Paranaphtalin - Schwefelsäure bilde,

scheint Dumas nicht untersucht zu haben. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen, es entwickelt sich Stickoxydgas, und es bleibt ein Rückstand, der wenigstens theilweise in zusammengewundenen Nadeln sublimirbar ist. — Nach der Analyse war es zusammengesetzt aus 93,8 Kohlenstoff und 6,2 Wasserstoff $= C^5 H^4$; wird aber das spec. Gewicht seines Gases in Betracht gezogen, so findet man, daſs es gerade $1\frac{1}{2}$ Mal so schwer ist, wie das Naphtalingas, denn $4{,}489 \times \frac{1}{2} = 6{,}733$, und durch die Wägung wurde 6,741 gefunden. Wird dieſs in Atome auf ein gegebenes Volumen verwandelt, so erhält man $7\frac{1}{2}$ Kohlenstoff und 6 Wasserstoff. Dieses halbe Kohlenstoff-Atom setzte Dumas nicht in Verlegenheit, da er annimmt, daſs die Kohlensäure aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, wodurch er 15 At. Kohlenstoff und 6 At. Wasserstoff bekommt. Wie es sich hiermit eigentlich verhalte, müssen künftig wiederholte Versuche ausweisen. Jedenfalls zeigt der Unterschied im spec. Gewicht der Gase, daſs, wenn es sich auch bestätigt, daſs Naphtalin und Paranaphtalin gleiche procentische Zusammensetzung haben, sie doch nicht zu isomerischen, sondern zu polymerischen Modificationen derselben Zusammensetzungsformel gehören.

Kupfer in der Pflanzenasche.

Die Frage über den Kupfergehalt der Pflanzenasche ist von Neuem zur Sprache gebracht. Man hatte angegeben, Kupfer sei sogar in der Asche von Fleisch enthalten, und da Chevreul bei einer Prüfung dieser Angaben kein Kupfer, weder in der Asche von frischem Fleisch, noch in der Asche von Getreide, das er selbst aus den Aehren genommen hatte, finden konnte, so erklärte er die Sache für einen Irrthum. Sarzeau *) hat diesen Gegenstand

*) Journal de Pharm. XVIII. 655.

wieder aufgenommen und erklärt, daſs mit einiger Geübtheit in der Anwendung von Reagentien Jedermann sich von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen könne. 850 Gramm Fleisch wurden zu Asche verbrannt, diese mit Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak übersättigt, filtrirt und mit Cyaneisenkalium versetzt. Hierdurch wurde ein Niederschlag erhalten, der sowohl vor dem Löthrohr, als nach dem Glühen und nachheriger Behandeln mit Schwefelsäure auf blankem Eisen das Kupfer deutlich zu erkennen gab. Dasselbe war mit der Asche von 100 Grm. Waizen der Fall, den er selbst aus den Aehren genommen hatte. Alle Reagentien waren wohl geprüft und kupferfrei befunden. Sarzeau gibt eine Liste von 33 ausländischen und inländischen Gewächsen, bei welchen allen er in der Asche Kupfer fand. Peretti *) gibt an, in der Asche von eingekochtem Wein-Rückstand Kupfer gefunden zu haben; um überzeugt zu sein, daſs das Kupfer nicht zufällig in den Wein gekommen sei, hatte er dazu die Trauben selbst sammeln und auspressen lassen.

Pflanzen-Analysen.

Folgende Analysen von Pflanzen und ihren Theilen sind im Verlaufe von 1832 mir bekannt geworden: Wiggers **) hat das Secale cornutum analysirt; Le Hunte ***) die Schaale der Saamen von Lithospermum officinale, die aus 43,7 kohlensaurem Kalk, 16,5 Kieselerde und 39,8 Pflanzensubstanz bestand. Gaspari †) analysirte das Melampyrum arvense, in der Absicht, seine Einwirkung zum Roth-

*) Journ. de Ch. med. VIII. 92.

**) Annalen der Pharmacie, I. 129.

***) A. a. O. III. 193.

†) A. a. O. II. 108.

färben des Brodes zu bestimmen; Dublanc [1]) die Mohnköpfe (französische); Foderé und Hecht [2]) die Blätter und Frucht von Solanum lycopersicon, Ricord-Madianna [3]) den Milchsaft von Euphorbia myrtifolia; Bonastre [4]) die Dadeln, oder die Frucht von Phönix dactylifera; Trommsdorff [5]) den Blumenkohl; derselbe [6]) den Kümmel (Carum carvi); Bley [7]) die Wurzel von Saponaria levantica; derselbe [8]) die Buxbaumblätter (Buxus sempervirens) und den Lärchenschwamm (Agaricus albus) [9]); Buchner [10]) hat eine vergleichende Analyse der Wurzel von Althäa officinalis und narbonensis angestellt; Anthon [11]) hat den Saft aus den Blüthen von Agàve lurida untersucht; Nardo [12]) die Rinde von Pinus maritima.

---

1) Journ. de Ch. med. VIII. 129. — 2) Journ. de Pharm. XVIII. 105. — 3) A. a. O. pag. 589. — 4) A. a. O. pag. 724. — 5) Pharm. Centralblatt, III. 97. — 6) Dessen Journal, XXV. 2. 208. — 7) A. a. O. XXIV. 1. 95. — 8) A. a. O. XXV. 1. 55. — 9) A. a. O. pag. 119. — 10) Dessen Repertorium, XLI. 368. — 11) A. a. O. XLIII. 27. — 12) Pharm. Centralblatt, III. 868.

Thierchemie.

Thierelectrische Phänomene.

Ich erwähnte im Jahresbericht 1831, p. 232., der von Humphry Davy angestellten Versuche, durch den Schlag des electrischen Rochens chemische oder magnetische Wirkungen hervorzubringen, welche Versuche aber ohne positives Resultat blieben. Sie sind nun von seinem Bruder John Davy mit mehr Erfolg fortgesetzt worden *). Dieser fand, dafs Stahlnadeln, eingeschlossen in eine Spirale, mit welcher die Electricität des Fisches entladen wurde, stark polarisch wurden. Dagegen konnte er keine Spuren von Funken entdecken, so wenig als ein Silberdrath von $\frac{1}{1000}$ Zoll Dicke dadurch zum Glühen gebracht werden konnte. Ein Stück einer feinen goldenen Kette, die 60 doppelte Glieder hatte, entlud die Electricität des Fisches, woraus Davy schliefst, dafs dieser Schlag doch sehr kleine Abstände überspringen könne. Auch gibt er an, eine Bewegung der Nadel in dem electromagnetischen Multiplicator, und vermittelst einer passenden Vorrichtung, Zeichen von chemischen Zersetzungen in Flüssigkeiten beobachtet zu haben; von letzteren jedoch nur schwache Spuren. Die untere Seite des electrischen Organs gab den negativen, und die obere Seite den positiven electrischen Strom im Schlage. Auch hat er das Organ anatomisch untersucht, die mitgetheilten Vermuthungen über seine Construction und physiologische Bedeutung übergehe ich hier.

*) L. and E. Phil. Mag. I. 67.

Quelle des Stickstoffgehalts der pflanzenfressenden Thiere.

Macaire und F. Marcet *) haben einige Untersuchungen angestellt, um auszumitteln, woher der Stickstoff komme, der einen Bestandtheil der Organe pflanzenfressender Thiere ausmacht. Sie legten sich hierbei drei Fragen zur Beantwortung vor: 1) Ist der Stickstoff in den vegetabilischen Stoffen enthalten, wovon sich jene Thiere nähren? 2) Nehmen sie ihn beim Athmen aus der Luft auf? und 3) Wird er im Körper aus anderen Stoffen gebildet?

Zur Beantwortung der ersten Frage machen sie darauf aufmerksam, dafs in der Nahrung der pflanzenfressenden Thiere mehr stickstoffhaltige Materien enthalten seien, als man im Allgemeinen angenommen habe, und dafs, wenn sich auch Vieles darin finde, was keinen Stickstoff enthält und nicht zur Nahrung des Körpers verwendet wird, diese Thiere doch einen um so längeren Darmkanal haben, in welchem diese Materien vollständiger von allem Nahrhaften befreit werden können. Zur Vergleichung analysirten sie den getrockneten Rückstand vom Chylus eines Pferdes und eines Hundes, der einige Tage lang nur animalische Nahrung erhalten hatte. Beide Chylus wurden im luftleeren Raum abgedunstet; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben sie:

	Vom Pferd.	Vom Hund.
Kohlenstoff	55,2	55,0
Sauerstoff	25,9	26,8
Wasserstoff	6,6	6,7
Stickstoff	11,0	11,0.

Beide hatten also völlig gleiche Zusammensetzung und gleichen Stickstoffgehalt. Daraus scheint zu folgen, dafs das Extract, welches von beiden durch die

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 371.

Verdauung aus den Nahrungsmitteln bereitet wird, völlig gleiche Zusammensetzung hat. Hieraus untersuchten sie die Excremente beider Thiere, und fanden sie folgendermaafsen zusammengesetzt:

	Vom Hund.	Vom Pferd.
Kohlenstoff	41,9	38,6
Sauerstoff	28,0	29,0
Wasserstoff	5,9	6,6
Stickstoff	4,2	0,8
Unverbrennliches	20,0	25,0,

und so mufste auch das Resultat ausfallen, da die Excremente des Pferdes allen extrahirten Faserstoff des Heu's enthielten.

Zur Beantwortung der zweiten Frage stellten sie vergleichende Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung des Blutes verschiedener Thiere an, die sie gleich fanden, und sie kommen alsdann zur Untersuchung des Unterschieds in der Zusammensetzung des arteriellen und venösen Blutes, welche beide Blutarten eingetrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt wurden. Das Blut war von einem Kaninchen. Das arterielle war in Pulverform schön hochroth, das venöse rothbraun.

	Arterielles.	Venöses.
Kohlenstoff	50,0	55,7
Stickstoff	16,3	16,2
Wasserstoff	6,6	6,4
Sauerstoff	26,3	21,7.

Es läfst sich hierbei die Bemerkung machen, dafs die Unterschiede in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt wohl übertrieben sein möchten, zumal da es bekannt ist, dafs die Decarbonisation beim Athmen eigentlich den Farbstoff betrifft, welcher nur einen Theil der festen Bestandtheile vom Blut ausmacht. Vergleicht man das Resultat dieser Untersuchung mit

dem, was Michaëlis gefunden hat (Jahresb. 1830, p. 262.), so stellt sich heraus, dafs nicht einmal der Unterschied in dem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt des Farbstoffs selbst so hoch geht. Von diesen analytischen Resultaten möchte also anzunehmen sein, dafs sie nicht mehr entscheiden, als was schon vorher bekannt war, dafs nämlich das Blut nach seiner Verwandlung in arterielles weniger Kohlenstoff enthält; dafs es aber dafür eben so viel Sauerstoff mehr enthalten soll, ist nicht für wahrscheinlich zu halten.

Durch Vergleichung dieser Resultate mit der vorhergehenden Analyse des Chylus ziehen die Verfasser den Schlufs, dafs der Kohlenstoffgehalt des venösen Blutes gleich ist dem Kohlenstoffgehalt des Chylus, dafs also die beim Athmen vor sich gehende Sanguification des letzteren darin bestehen müsse dafs der Ueberschufs an Kohlenstoff weggenommen wird; da aber dennoch der Chylus nicht die erforderliche Menge Stickstoff enthält, so mufs der fehlende Stickstoff vom Athmen hinzukommen. Bedenkt man, fügen sie hinzu, wie gering die Menge von Chylus in dem Blute ist, welches durch die Lungen geht, so findet man leicht, dafs die Quantität Stickstoff, die auf diese Weise aus der Luft genommen wird, nicht grofs sein, und bei Versuchen über das Verhalten des Stickgases beim Athmen leicht der Entdeckung entgehen kann. — Diese Untersuchungs-Methode hat zu grofse Aehnlichkeit mit jenen unbestimmten, grofsentheils vermutheten Untersuchungen, wie sie vor 30 oder 40 Jahren in der chemischen Physiologie gewöhnlich waren, als dafs sie gegenwärtig Beifall finden könnte, zumal da durch sehr genaue und von verschiedenen Experimentatoren übereinstimmende Versuche ermittelt ist, dafs der Stickgasgehalt

halt in der ausgeathmeten Luft sich, wenn auch nicht bedeutend, doch positiv vermehrt hat, und da es äufserst wahrscheinlich ist, dafs, wenn Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem arteriellen Blut oxydirt werden, der damit verbunden gewesene Stickstoff entweder neue Verbindungen eingehen, oder Gasform annehmen und entweichen mufs. — Was die dritte Frage, nämlich die Bildung des Stickstoffs aus anderen Elementen betrifft, so beantworten sie dieselbe mit nein. Als Grund für diese Ansicht führen sie Magendie's Versuche mit Hunden an, die starben, als sie nur mit Zucker gefüttert wurden. Sie haben denselben Versuch mit einem 1 Jahr alten und 52 Pfund schweren Schaaf wiederholt; nachdem es 20 Tage lang mit Zuckersyrup gefüttert worden war, starb es und wog dann nur 31 Pfund. Dieser Versuch beweist jedoch eben so wenig, wie der von Magendie. Er beweist nur, dafs der Körper mehrerer Substanzen, mit ungleichen Proportionen zwischen den Elementen, bedarf, wenn er die verschiedenen, zur Ernährung erforderlichen Materien hervorbringen soll, und wie richtig auch der Satz sein kann, dafs stickstoffhaltige Materien unentbehrlich sind, so folgt er doch nicht aus dem angeführten Versuch, denn Gmelin und Tiedemann fütterten eine Gans nur mit Eiweifs, und dennoch starb sie nach kurzer Zeit, ungeachtet des Stickstoffgehalts des Nahrungsmittels.

In dieser Abhandlung machen Macaire und Marcet darauf aufmerksam, dafs venöses Blut, welches sich aufser dem Körper durch Schütteln mit Luft geröthet, darum nicht, wie man vermuthet, in arterielles verwandelt sei. Nach ihren Versuchen behält das arterielle Blut seine höhere rothe Farbe beim Eintrocknen, während dagegen das in der Luft

geröthete venöse Blut dunkelbraun wird, und bei der Analyse dieselben kohlehaltigeren Producte wie das venöse gibt. Sie schliefsen daraus, dafs die Bildung von wirklichem arteriellen Blut durch den Nerven-Einflufs bedingt sei.

Untersuchungen über das Blut. Umwandlung des venösen in arterielles durch Salze.

Was bei der Umwandlung des venösen Blutes in arterielles vorgehe, ist gewifs sehr genau studirt worden, so wie es unzweifelhaft ist, dafs venöses Blut, der Einwirkung von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt, zumal unter gleichzeitigem Umschütteln, die hochrothe Farbe des arteriellen Blutes annimmt, demzufolge also für entschieden zu betrachten ist, dafs die dabei durch den Sauerstoff hervorgebrachte Veränderung, sie mag nun bestehen worin sie will, die Ursache der Farbenveränderung ist. Unterdessen ist noch eine andere Art, wie die Farbe des venösen Blutes in die des arteriellen umgeändert werden kann, ohne dafs Sauerstoff einwirkt, entdeckt worden. W. Stevens *) hat gefunden, dafs alle löslichen Salze, mit Alkali und alkalischer Erde zur Basis, wenn sie mit venösem Blut vermischt werden, augenblicklich seine Farbe in die des arteriellen umändern. Nimmt man einen schwarz gewordenen Blutkuchen und legt ihn in eine Auflösung von Kochsalz, so röthet er sich sogleich, und spült man die Salzlösung in reinem Wasser ab, so wird er wieder schwarz. Mischt man ein lösliches Salz, oder selbst eine starke Kochsalzlösung zu venösem Blut, so wird es roth wie arterielles, und zwar so schnell, dafs keine chemische Veränderung damit vorgehen konnte, wie auch aus dem Wiedererscheinen der dunklen Farbe bei Verminderung der Menge des Sal-

*) Observations of the healthy and diseased properties of the Blood; of W. Stevens, M. D. London. Murray 1832.

zes oder der Wegnahme desselben zu ersehen ist. War das Blut durch Mineralsäuren geschwärzt, so wird die Farbe nicht wieder durch Kochsalz hergestellt. Diese Thatsachen sind von Anderen bestätigt worden, auch bei uns von Carl Retzius, der fand, daſs die Erscheinung auch in den Venen bei lebenden Thieren, die eine hinreichend groſse Quantität Kochsalz bekommen haben, statt finde. Wir müssen bedauern, daſs durch einen zu frühen Tod dieses verdienstvollen Naturforschers die Frucht seiner begonnenen Untersuchung der Wissenschaft vorenthalten worden ist. — Aus dieser Thatsache wird es wahrscheinlich, daſs die Farbenveränderung im Blut eigentlich nur eine Folge der Veränderung im Aggregatzustand des Farbstoffs ist, die sowohl durch eine Veränderung in der Flüssigkeit, worin die rothen Kügelchen aufgeschlämmt enthalten sind, als auch durch eine, durch Einwirkung des Sauerstoffs bewirkte chemische Veränderung in ihrer Zusammensetzung hervorgebracht werden kann. Wie es sich auch hiermit verhalten mag, so bleibt die hier angegebene Thatsache von einer groſsen physiologischen Merkwürdigkeit.

Untersuchungen über das Blut, von Müller. Lymphe.

Eine wichtige Untersuchung über verschiedene Verhältnisse des Blutes und der Lymphe ist von Müller *) mitgetheilt worden. Besonders ist dadurch die anfangs von Everard Home gegebene, und später von Prevost und Dumas bekräftigte Vorstellung **), daſs das Coaguliren des Blutes darin bestehe, daſs im Blute und in Flüssigkeiten des Körpers aufgeschlämmte Kügelchen von Faserstoff sich zu perlenschnurartigen Fäden zusammenreihten, voll-

*) Poggend. Annalen, XXV. 513.
**) Jahresb. 1825.

kommen widerlegt worden. — Bei einer Person traf der ungewöhnliche Umstand ein, dafs sich in einem Schaden am Fufs eine gröfsere Saugader öffnete und nicht geschlossen werden konnte, so dafs beständig grofse Quantitäten von Lymphe aufgesammelt werden konnten. Müller untersuchte dieselbe und fand, unter einem vorzüglich guten zusammengesetzten Microscop, dafs sie sparsam kleine, farblose, sphärische Körper enthielt, die weit kleiner waren als die im Blute. Als diese Lymphe unter dem Microscop betrachtet wurde, während sie gerann, war zu sehen, dafs diese Kügelchen nicht den geringsten Theil daran hatten, und konnten noch in dem Coagulum liegend unterschieden werden, welches von Anfang an keine Art von Textur zeigte, und zwar, nachdem es sich zusammengezogen hatte, allerdings hier und da Runzeln, aber nichts, was mit der vorgeblichen perlenschnurartigen Bildung zu vergleichen war, sehen liefs. Müller stellte alsdann denselben Versuch mit Frosch-Lymphe an, die leicht in einiger Quantität zu erhalten ist, und die, wenn das Thier stark und gesund ist, $1\frac{1}{5}$ Procent Faserstoff enthalten kann und in kurzer Zeit gelatinirt. Auch diese Lymphe enthält solche Kügelchen, und zwar gröfser als beim Menschen, aber dennoch nur $\frac{1}{4}$ so grofs, als die in den Blutkügelchen des Frosches befindlichen Kerne.

Blutkügelchen und ihre Kerne.

Bei Untersuchung der Blutkügelchen fand Müller, dafs man nicht reines Wasser zum Blut setzen darf, weil sie dadurch nach Kurzem aufschwellen, vermuthlich durch Einsaugen von mehr Wasser, ihre Form verändern und zuletzt sphärisch werden. Ohne Verdünnung ist es jedoch schwierig, eine ordentliche microscopische Beobachtung zu machen; diese Verdünnung läfst sich aber ohne Einflufs auf die Blutkügelchen bewerkstelligen, wenn sie nämlich mit ei-

ner Lösung von Kochsalz oder Zucker geschieht. Auf diese Weise überzeugte sich Müller, dafs die Blutkügelchen platte, bei den Säugethieren zirkelrunde, bei den Vögeln elliptische Scheiben sind. Elliptisch sind sie auch mehrentheils bei den kaltblütigen Thieren. Ihre Plattheit ist verschieden; bei Fischen und Amphibien sind sie am plattesten. Alle diese Blutkügelchen haben inwendig einen Kern, der ungefärbt und selten von so grofsem Durchmesser ist, dafs er auf den flachen Seiten eine Erhöhung bewirkt, und wenn diefs auch bisweilen in starkem Licht so aussieht, so rührt es von Strahlenbrechung von dem inwendig sichtbaren Kern her. Sobald man ein Blutkügelchen vom Rande aus sieht, findet man die Seiten eben. Hiervon machen jedoch die der Frösche in so fern eine Ausnahme, dafs unter ihren Blutkügelchen zuweilen eines und das andere vorkommt, wo der Kern eine Spur von Erhöhung verursacht. Die Blutkügelchen beim Menschen gehören zu den kleinsten, ihr Durchmesser auf der flachen Seite ist von 0,00023 bis 0,00035 eines pariser Zolls. In den unteren Thierklassen sind sie im Allgemeinen gröfser, als bei den Säugethieren. Aufser diesen Blutkügelchen mit ihren Kernen sind im Blut noch dieselben Kügelchen wie in der Lymphe enthalten, die nur $\frac{1}{4}$ der Gröfse dieser Kerne haben, und folglich etwas anderes als solche Kerne, denen die Umkleidung mit Farbstoff fehlt, sein müssen. Aufserdem sind sie immer sphärisch, während dagegen bei Thieren mit elliptischen Blutkügelchen die Kerne der letzteren ebenfalls elliptisch sind. Ferner sind im Blut noch Kügelchen der Art wie im Chylus enthalten, von einer analogen Zusammensetzung wie die in der Milch. Wird das Blut umgerührt, so dafs sich der Faserstoff in Fäden abscheidet, so erhalten

sich die Blutkügelchen ganz unverändert, und sinken allmälig darin unter, wobei die Chyluskügelchen nicht gleich schnell mitfolgen, sondern der darüber stehenden Blutwasserschicht ein opalisirendes Ansehen geben. Müller bemerkt dabei, dafs die von mir in meinem Lehrbuche angeführte Angabe, dafs alsdann die Blutkügelchen zerrieben seien, sich nicht bestätige. Zu meiner Entschuldigung mufs ich anführen, dafs diese Angabe in Zusammenhang steht mit dem von Home erdichteten, und von Müller nun als unrichtig erwiesenen Verhalten bei dem Gerinnen, wobei das Coagulum von den Kernen der Blutkügelchen gebildet, und ihre gefärbte Hülle zersprengt werden sollte. In dem Blut der Säugethiere sinken die Blutkügelchen äufserst langsam, in dem der Frösche fallen sie als ein Sediment nieder, und das Blutwasser steht klar darüber. Müller fand, in Uebereinstimmung mit mir, dafs der Farbstoff in Wasser vollkommen löslich ist. Allein dafs sich derselbe nicht in Blutwasser löst, rührt nicht sowohl von dessen Gehalt an Eiweifs, als vielmehr von dessen Salzgehalt her, was dadurch erwiesen wird, dafs sich das Blutwasser mit jeder beliebigen Menge Salzwassers verdünnen läfst, ohne dafs sich die Farbstoffkügelchen auflösen. Mit gehöriger Vorsicht kann man den Farbstoff von den Kernen ablösen, so dafs letztere als ein farbloser Niederschlag am Boden bleiben. Diefs gelingt leichter mit Froschblut als mit Menschenblut, wo sie weniger leicht zu bemerken sind. Aus welchem thierischen Stoff diese farblosen Kerne bestehen, konnte Müller nicht ausmitteln. Essigsäure, verdünnte und concentrirte, löst auswendig den Farbstoff auf, ohne den Kern aufzulösen, der jedoch stets in Essig ein dunkleres Ansehen bekommt als in Wasser. Da Faserstoff in concentrir-

ter Essigsäure, wie Traganthgummi in Wasser aufquillt und gelatinirt, so möchten diese Kerne wohl schwerlich für Faserstoff gehalten werden können. Von kaustischem Alkali, selbst Ammoniak, werden sie aufgelöst, ohne aber, wie es der Faserstoff thut, aufzuquellen. Man glaubte, diese Kerne seien in venösem Blut verschieden von denen im arteriellen, allein Müller fand sie völlig gleich.

Faserstoff.

In Betreff der, durch die unrichtige Homesche Coagulations-Vorstellung eingeführten Meinung, daſs kein Faserstoff, wie in der Lymphe, im Blut aufgelöst enthalten sei, welche Meinung ich in meinem Lehrbuch Th. IV., p. 32., zu widerlegen suchte, so hat Müller auf zweifache Weise factisch erwiesen, daſs Faserstoff im Blut aufgelöst enthalten ist: 1) dadurch, daſs nach dem Coaguliren die Blutkügelchen mit ihrem Kern noch ganz vorhanden sind, und 2) dadurch, daſs er frisch abgelassenes Blut von einem Frosch, welches mit einem gleichen Volumen Wasser, das ½ proc. Zucker enthielt, vermischt war, durch ein nasses Filtrum schnell filtrirte. Dabei löst sich im Blut kein Farbstoff auf, und die Flüssigkeit läuft klar durch, ehe sie gerinnen kann; unter dem Microscop zeigen sich keine Kügelchen darin; nach einigen Minuten coagulirt das Ganze, und unter dem Microscop erscheint dieses Coagulum von völlig gleichartiger Beschaffenheit; erst nachdem es sich so zusammengezogen hat, daſs es undurchsichtig und weiſs wird, zeigen sich einige Anzeigen von Feinkörnigkeit darin, die aber von Unebenheiten auf der Oberfläche herzurühren scheinen. Nach Müller beträgt die Quantität von trocknem Faserstoff in Ochsenblut 0,496 oder nahe ½ Procent. Die von Dumas und Prevost angegebene Verschiedenheit zwischen der Menge von Faserstoff im arteriellen und

im venösen Blut, fand auch Müller bestätigt. Das Blut aus der Art. carotis einer Ziege enthielt 0,483 p. c. Faserstoff, und das einige Augenblicke zuvor aus der Vena jugularis genommene Blut enthielt 0,395 p. c. Im Zusammenhang hiermit untersuchte auch Müller, worin der Unterschied zwischen der Entzündungshaut des Blutes und dem gewöhnlichen Gerinnen desselben besteht. Das Resultat, wozu seine Versuche führen, ist, dafs die erstere nichts Anderes als gewöhnlicher coagulirter Faserstoff ist, dafs während des Entzündungszustandes das Blut mehr Faserstoff enthält, dafs, so lange er aufgelöst ist, die Blutkügelchen im Blute leichter untersinken, in Folge einer ähnlichen Wirkung, wie auf sie in der Flüssigkeit aufgelöstes Salz ausübt, dafs folglich in entzündlichem Blut die Blutkügelchen schneller sinken, und die obere Schicht des Blutes farblos lassen, aber erfüllt mit Chyluskügelchen, die vom Faserstoff eingeschlossen werden und die Ursache der Undurchsichtigkeit und des opalartigen Ansehens der Oberfläche der Entzündungshaut sind, wogegen bekanntlich das Coagulum weiter unten wie das von gesundem Blut beschaffen ist. Man kann die Entzündungshaut künstlich nachmachen, wenn man Blut mit aufgelöstem kohlensauren Kali vermischt, welches dessen zu rasche Gerinnung verhindert; die Farbstoffkügelchen sinken dann unter und es bildet sich eine Entzündungshaut, die jedoch nicht so fest ist, wie die gewöhnliche.

Chylus und Eiweifs: Bei der Untersuchung des Chylus fand Müller, dafs er, aufser den von Fett herrührenden milchartigen Kügelchen, auch andere, analog den in der Lymphe, enthält. Das Eiweifs im Chylus betreffend, so fand er, dafs es durch eine starke kaustische Kalilauge vollkommen niedergeschlagen werden kann;

dasselbe ist auch mit dem in der Lymphe der Fall. weniger vollständig mit dem im Blutwasser, und am wenigsten mit dem Weifsen eines Eies.

Natur des Farbstoffs im Blut.

Ich mufs hier auch einer neuen Idee über die Natur des Blut-Farbstoffs erwähnen, wiewohl sie sich unter so gründlichen Untersuchungen, wie die vorhergehenden, fremdartig genug ausnimmt. Weil der Farbstoff des Blutes Eisen enthält, und weil in den Bestandtheilen des Blutes Schwefel enthalten ist, so glaubt Hermbstädt *) schliefsen zu können, dafs die rothe Farbe des Blutes von Schwefelcyaneisen herrühre. Als Beweis dafür gibt er an, dafs Eiweifs, Blutwasser und Milch, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure und ein wenig Eisenchlorid vermischt, sogleich roth werden wie Blut. Allein für die Meinung, dafs diefs für die Natur des Farbstoffs etwas beweise, möchte der achtungswürdige Veteran wohl schwerlich unter solchen Anhänger finden, die sich einmal mit Forschungen über die Natur des Farbstoffs im Blute beschäftigt haben.

Cholerablut.

Ueber die Veränderung, welche das Blut in der Cholera erleidet, sind eine Menge von Untersuchungen bekannt gemacht worden. Als allgemeines Resultat ergibt sich daraus, dafs der einzige bestimmt sichere Umstand, den man dabei gefunden hat, der ist, dafs das Blut weit weniger wasserhaltig geworden ist, als es vorher war, und dafs in den letzteren Stadien der Krankheit der Faserstoff in einem halb gelatinirten Zustand darin enthalten ist. Natürlicherweise ist Hermann's Angabe, dafs gesundes Blut sauer sei (Jahresb. 1833, p. 324.), von Allen widersprochen worden. Dennoch behauptet derselbe noch immer, dafs gesundes venöses Blut sauer

*) N. Journal für Ch. u. Ph. IV. 314.

sei [1]). Ich muſs mich hier mit bloſser Citation der mir bekannt gewordenen Abhandlungen über diese Untersuchungen begnügen: Wittstock [2]) erstreckte die seinigen auch auf andere Flüssigkeiten von Cholerakranken, selbst auf die von ihnen ausgeathmete Luft, worin er weniger Kohlensäure als in der im gesunden Zustand ausgeathmeten fand. Stromeyer d. j. [3]) sucht hauptsächlich zu beweisen, daſs das Blut bei keinem Thier sauer ist, daſs es unter der Luftpumpe kein Kohlensäuregas gibt, und aus kohlensauren Salzen keine Kohlensäure austreibe, wie Hermann behauptete. Ficinus und Göppert [4]), Thomson [5]), Andrews [6]), Lassaigne und Royer [7]), und Young [8]).

Athmen der Insekten.

Ueber das Athmen der Insekten und einiger Mollusken sind von Treviranus [9]) Versuche angestellt worden. Eine solche Untersuchung fehlte bisher noch. Unglücklicherweise hat nun die genannte weniger brauchbare Resultate geliefert, weil der Verfasser über den wirklichen Kohlensäuregehalt der Luft im Irrthum war. Er nahm nämlich an, die gewöhnliche atm. Luft enthalte auf 10,000 Th. 100 Th. Kohlensäure oder 1 Procent, während es durch de Saussure's neuere Versuche erwiesen ist (Jahresb. 1830, p. 81., und 1832, p. 61.), daſs sie auf 10,000 Th. nicht mehr als mindestens 3 oder höchstens $5\frac{3}{4}$ Th. enthalte. Da also bei diesen mikrochemischen Gasversuchen die Kohlensäuremenge in der Luft um 20 Mal gröſser angenommen wurde,

---

1) Poggend. Annal. XXIV. 543. — 2) A. a. O. pag. 509. 3) N. Journal d. Ch. u. Ph. IV. 95. — 4) A. a. O. pag. 112. 5) Phil. Mag. and Ann. of Phil. XI. 347. — 6) Lond. and Edinb. Phil. Journ. I. 295. — 7) Journ. de Ch. med. VIII. 457. — 8) N. Journ. d. Ch. u. Ph. V. 460. — 9) Poggend. Annalen, XXIV. 556.

als sie wirklich ist, so muſs dieſs auf das Endresultat einen wesentlichen Einfluſs gehabt haben. Als allgemeines Resultat läſst sich jedoch aus diesen Versuchen entnehmen, daſs aus der Luft Sauerstoffgas aufgenommen und Kohlensäuregas entwickelt wird, aber keinesweges in entsprechenden Quantitäten; gewöhnlich wurde gefunden, daſs mehr Sauerstoff aufgenommen als Kohlensäure entwickelt wurde, und zwar oft doppelt so viel Sauerstoff, als die entwikkelte Kohlensäure betrug; bisweilen betrugen sie gleich viel. Das erstere Verhältniſs muſs indessen wohl auf einer durch den Versuch bedingten Zufälligkeit beruhen, denn sonst würde ja zuletzt im Körper des Thiers ein Ueberschuſs an Sauerstoff entstehen. Ferner wurde gefunden, daſs fast in allen Versuchen Stickgas entwickelt wurde. So z. B. wurde eine Biene in ein Luftvolumen von 272 Vol. Th. bei +15° eingesperrt; sie verzehrte dabei 13,5 Sauerstoffgas, und entwickelte 8,2 Kohlensäure und 5,3 Stickgas. Die meisten konnten nicht so lange in der Luft aushalten, bis aller Sauerstoff verzehrt war; aber Schnecken können allen Sauerstoff verzehren und noch einige Zeit in der sauerstofffreien Atmosphäre leben bleiben.

Analyse des Speichels.

C. G. Mitscherlich *) hat den menschlichen Speichel analysirt, wozu ihm eine offene Speichelfistel Gelegenheit gab, wo der Speichel direct aus dem Ductus stenonianus gesammelt werden konnte. Die allgemeinen Resultate sind folgende: Die Absonderung des Speichels hört bei völliger Ruhe der Kaumuskeln und der Zunge, und wenn kein ungewöhnlicher Nervenreiz vorhanden ist, auf, wird aber durch die letztgenannten auf mehrfache Weise her-

*) Poggend. Annalen, XXVII. 320.

vorgerufen, so wie auch durch die Bewegungen des Mundes. Die während des Essens und Trinkens zufliefsende Menge von Speichel ist sehr grofs, und um so gröfser, je reizender die Speisen sind oder je mehr sie gekaut werden müssen; sie ist aber stets im Anfang am gröfsten und nimmt während des Essens immer mehr ab. In dem von Mitscherlich untersuchten Fall gab eine der Parotiden 65 bis 95 Gramm Speichel in 24 Stunden. Die übrigen Speicheldrüsen schienen zusammen 6 Mal so viel gegeben zu haben. Nach Mitscherlich ist der Speichel während des Essens alkalisch, in der Zwischenzeit aber sauer und lackmusröthend. Diefs möchte jedoch nur für diesen Fall gelten, denn ich habe den Speichel niemals sauer gefunden, wiewohl ich sicherlich unzählige Male Lackmuspapier von der empfindlichsten Art mit der Zunge befeuchtet habe. Das spec. Gewicht des Speichels variirte zwischen 1,0061 und 1,0088, und er hinterliefs 1,47 bis 1,63 Rückstand. Die chemischen Eigenschaften des Speichels betreffend, so fand er, dafs er nicht völlig klar ist und beim Filtriren $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Tausendtheil schleimiger Materie hinterläfst, die von der Schleimhaut des Ausführungsganges der Drüse herzurühren scheint. Nach dem Filtriren ist er klar und farblos; in dem vorliegenden Fall war er bisweilen gelblich. Sowohl Alkohol als Gerbstoff trüben ihn, aber beim Erwärmen klärt er sich dann wieder, um sich nachher beim Erkalten wieder zu trüben. Von Alkali wird er nicht gefällt, von Mineralsäuren aber getrübt; der von 66$\frac{1}{2}$ Grm. Speichel gesammelte Niederschlag betrug 0,061 Grm., also nahe $\frac{1}{10}$ Proc. Dieselbe Quantität Speichel im luftleeren Raum abgedunstet, hinterliefs 1,121 trocknen Rückstand. Von diesem Rückstand waren 0,281 unlöslich, sowohl in Wasser als

in Alkohol; 0,352 löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol von 0,800, und endlich 0,192 löslich in beidem. Jedoch variirten diese Quantitäten bei verschiedenen Versuchen. Um den Gehalt an freiem Alkali im Speichel zu bestimmen, wurde er mit einer verdünnten Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt genau gesättigt. 100 Th. Speichel brauchten bei einem Versuch 0,196, und bei einem anderen 0,223 Grm. wasserfreier Schwefelsäure, woraus folgt, daſs der Natrongehalt im Speichel 0,153 bis 0,174 eines Procents seines Gewichts betrug. Durch Zerstörung der im Rückstand von eingetrocknetem Speichel enthaltenen organischen Materien wurden die unorganischen Bestandtheile erhalten, die auf 100 Th. Speichel waren:

Chlorcalcium	0,180
Kali, verb. mit Milchsäure	0,095
Natron, verb. mit Milchsäure	0,024
Natron, wahrscheinl. verb. mit Schleim	0,164
Phosphorsaurer Kalk	0,017
Kieselerde	0,015.

Die Eigenschaft des Speichels, von Eisenchlorid geröthet zu werden, fand auch Mitscherlich, ohne daſs er aber die Ursache der Färbung untersuchte. In Betreff der Verschiedenheiten in den Angaben über den Speichelstoff, die sich zwischen meiner und L. Gmelin's Analyse vom Speichel finden, so fand Mitscherlich, daſs sie, wie ich in meinem Lehrb. Bd. IV., p. 151., angeführt habe, davon herrühre, daſs Gmelin eine Verbindung dieser Substanz mit Alkali untersucht hat, die die Eigenschaft hat, selbst bei vorsichtigem Abdampfen braun zu werden, und bei jedesmaligem Eintrocknen häutige, unlösliche Rückstände zu hinterlassen, Bleisalze zu fällen u. s. w., während sie dagegen, nach Sättigung des Alkali's mit einer Säure

und Abscheidung des Salzes, farblos bleibt, in Wasser wieder vollkommen löslich ist, essigsaures Bleioxyd nicht fällt, u. s. w.; — Eigenschaften, wie ich sie bei dieser Substanz gefunden habe.

Kreatin, neuer Bestandtheil des Fleisches.

Unter den im Wasser löslichen Bestandtheilen des Fleisches hat Chevreul *) eine neue krystallisirende Substanz gefunden, die er Kreatin (von Κρεας. Fleisch) nennt, und die man erhält, wenn man den extractartigen Rückstand, der nach Verdunstung der Flüssigkeiten des Fleisches bleibt, mit Alkohol auszieht. Jene Substanz bleibt dann mit einem Extractivstoff vermischt zurück, wovon sie durch Krystallisation getrennt werden kann. Sie ist nur in sehr geringer Menge im Fleisch enthalten. Sie ist farblos, krystallisirt, wie Kochsalz, in treppenförmig geordneten Würfeln, hat keinen Geschmack, ist auf Reactionspapier ganz neutral, gibt bei trockner Destillation Ammoniak und Blausäure, ist unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Wasser, leichtlöslich in Salpetersäure, womit sie Welter's Bitter gibt. Wiewohl selbst ohne Geschmack, soll sie dem Fleischextract einen süfslichen Geschmack mittheilen. — Da ich bei mehreren Gelegenheiten das Fleischextract ziemlich genau untersucht und jene Substanz nicht gefunden habe, so ist diefs wohl nicht anders zu erklären, als dafs sie entweder nicht immer im Fleisch enthalten ist, oder dafs sie sich aus dem Wasserextract des Fleisches nur nach einer langen Zeit in Krystallform absetzt, ohne vor dieser freiwilligen Abscheidung mittelst Reagentien entdeckbar zu sein, wie es auch mit vielen krystallisirenden neutralen Stoffen aus dem Pflanzenreich der Fall war.

---

*) Journ. de Ch. med. VIII. 548.

Lassaigne *) hat die Milch derselben Kuh vor dem Kalben und einige längere Zeit nachher untersucht, während dabei die Fütterung in Qualität und Quantität dieselbe blieb. Das Resultat war: 41 Tage vor dem Kalben war die Milch von der gewöhnlichen sehr verschieden, sie war gelblich-weiſs, concentrirter, von 1,063 spec. Gewicht bei +5°, reagirte alkalisch, enthielt Eiweiſs, aber keinen Milchzucker, keinen Käse oder freie Milchsäure. Sie enthielt jedoch $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Rahm, worin eine weiche Butter enthalten war. Womit hierbei die Butter in Emulsion verwandelt gewesen sei, ist nicht angegeben. So hielt dieſs an, bis die Milch ungefähr 10 Tage vor dem Kalben einen süſslichen Geschmack bekam und, auſser Eiweiſs, alle gewöhnlichen Bestandtheile der Milch zu enthalten anfing. 4 bis 5 Tage nach der Geburt hatte sie alle Eigenschaften von gewöhnlicher Milch und 1,037 bis 1,040 spec. Gewicht. Einige Zeit, nachdem die Milch wieder auf ihre gewöhnlichen Verhältnisse zurückgekommen war, wurden diese Untersuchungen fortgesetzt, mit dem Resultat, daſs, wiewohl die Milch sich gleichbleibend befunden wurde, sie doch, ohne bestimmte äuſsere Ursachen, beständig in der relativen Menge der Bestandtheile variirte, z. B. im spec. Gewicht zwischen 1,031 und 1,041, im Wassergehalt zwischen 85,9 und 89,1 p. c., und im Gehalt an Rahm zwischen 5,7 und 12,2 p. c.

Kuhmilch.

Mitscherlich und Liebig **) haben die Milchsäure analysirt und dafür folgende Zusammensetzung gefunden: Kohlenstoff 44,92, Wasserstoff 6,12 und Sauerstoff 48,96 $= C^6 H^{10} + 5 O$.

Milchsäure.

*) Journ. de Ch. med. VIII. 143. u. 321.

**) Privatim mitgetheilt.

Karmin, Coccusroth.

Pelletier *) hat den Coccusfarbstoff, den er zuerst rein darzustellen lehrte und den er Carmin nannte, einer Analyse unterworfen. Hiernach bestünde das Coccusroth aus Kohlenstoff 49,33, Wasserstoff 6,66, Stickstoff 3,56, Sauerstoff 40,45 = $C^{16}H^{26}NO^{10}$. Er hält es jedoch für möglich, daſs der Farbstoff nicht wasserfrei gewesen sei.

Rothe Coralle.

Eine rothe Coralle bestand, nach der Analyse von Witting **), aus: kohlensaurem Kalk 83,25, kohlensaurer Talkerde 3,50, Eisenoxyd 4,25, thierischem Bindemittel und Sand 7,75. Allein diese Analyse ist ganz unzuverlässig. Die Kalkerde wurde mit oxalsaurem Kali aus einer sauren Auflösung gefällt, wobei nicht Alles niedergeschlagen wird, aus der übrigen Auflösung fiel alsdann bei Zusatz von Ammoniak die Talkerde mit dem Eisenoxyd. Die Talkerde kann aber nicht mit Ammoniak niedergeschlagen werden, wenn in der Flüssigkeit ein Ammoniaksalz entsteht. Der Eisengehalt ist 4 Mal gröſser, als ihn Andere gefunden haben.

Ameisensäure in der gewöhnlichen Fliege und in Oniscus asellus.

Bley ***) hat gefunden, daſs man durch Extraction mit Wasser aus Kellerwürmern und gewöhnlichen Fliegen Ameisensäure erhalten könne, wenn man diese Lösung mit Kali versetzt, eintrocknet und das Salz mit Schwefelsäure destillirt.

Krankheitsproducte, Blatternhülsen.

Lassaigne †) hat die Blatternhülsen untersucht; nach ihm bestehen sie aus 63 bis 70 p. c. Epidermis-Rückstand und coagulirtem Eiweiſs, 14 bis 15 p. c. uncoagulirtem Eiweiſs, 1 bis 2 p. c. Fett, 11 bis 18 p. c. einer dem Fleischextract (Osma-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 194.

**) Annalen der Pharmacie, I. 113.

***) Trommsdorff's N. Journ. XXIV. 2. 119.

†) Journ. de Chim. med. VIII. 734.

mazom) ähnlichen Substanz, 2 bis 2½ p. c. Salze von Alkali und Kalk.

Elastische Concremente in den Lungen eines Pferds bestanden, nach demselben Chemiker *), aus etwas Fett und Blut-Faserstoff.

Concrement in der Lunge eines Pferdes.

Derselbe **) hat einen Tumor aus der Niere einer Frau untersucht. Er enthielt eine eiweifsartige Flüssigkeit, in der eine schillernde krystallinische Substanz aufgeschlämmt war, die sich als Cholesterin auswies.

Tumor in der Niere einer Frau.

Wiggers ***) hat eine Concretion von der Pars uterina der Placenta einer Frau untersucht. Sie bestand aus Faserstoff, mit etwas Fett, Zellgewebe und Eiweifs 46,1645, phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Talkerde 43,6709, kohlensaurer Kalkerde 3,1646, Wasser 7,000. Sie konnte demnach für eine unnatürliche Knochenbildung gehalten werden, in welcher der Knochenknorpel durch Faserstoff ersetzt war.

Concretion in der pars uterina placentae.

Tauffließ †) hat gezeigt, dafs thierische Stoffe in einer Lösung von 1 Th. Zinnchlorid in 20 Th. Wasser, wozu man etwas Salzsäure gesetzt hat, vollkommen aufbewahrt werden können. Sie verändern ihr Ansehen nicht, und können nach einiger Zeit herausgenommen und getrocknet werden. Der Wirkung des Kreosots haben wir schon im Vorhergehenden erwähnt. Soubeiran ††) hat gezeigt, dafs die Fäulnifs und der üble Geruch bei Leichen verhütet werden kann, wenn sie einige Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure macerirt werden. Der

Aufbewahrung von Thierstoffen.

*) Journ. de Chim. med. VIII. 551.
**) A. a. O. pag. 537.
***) N. Journ. für Ch. u. Ph. VI. 217.
†) Journ. de Ch. med. VIII. 332.
††) Journ. de Pharm. XVIII. 456.

Grad der Verdünnung ist nicht angegeben. Sie faulen dann in 14 Tagen nicht.

Producte von der Zerstörung thierischer Stoffe. Ambrein und Ambreinsäure.

Nach einer Analyse von Pelletier *) besteht das Ambrein aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	83,37	33	83,38
Wasserstoff	13,32	65	13,70
Sauerstoff	3,31	1	3,32.

Die Ambreinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,93	13	54,99
Wasserstoff	7,01	20	6,96
Stickstoff	4,71	1	4,89
Sauerstoff	33,35	6	33,20.

Ihr Atomgewicht war mit dem aus ihrer Sättigungscapacität berechneten übereinstimmend, denn diese ist $\frac{1}{6}$ von ihrem Sauerstoffgehalt. $C^{13}H^{20}N + 6O = 1807{,}024$.

Cholesterinsäure.

Die Cholesterinsäure bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	51,942	21	51,96
Wasserstoff . . .	7,137	35	7,07
Stickstoff	8,505	3	8.59
Sauerstoff	32,416	10	32,37.

Diese Analyse ist nicht durch die Sättigungscapacität controlirt. Pelletier führt als wahrscheinlich an, dafs diese aus stickstofffreien Substanzen entstandenen Säuren einigen anderen, wie namentlich der aus Mekonin und Salpetersäure gebildeten Säure (pag. 308.), an die Seite gesetzt werden könnten. Diefs leitet ganz natürlich auf die Frage, ob es nicht wahrscheinlich sei, dafs hier, gleich wie in der Kohlenstickstoffsäure, das Saure Salpetersäure oder salpetrige Säure in Verbindung mit einer an-

*) Annales de Ch. et de Ph. LI. 188.

deren organischen Substanz sei, welche Klasse von Säuren täglich an Zahl zu wachsen scheint.

Odorinsalze.

Unverdorben *) hat ein neutrales und ein basisches Doppelsalz von Odorin, Kupfer und Salzsäure beschrieben. Das basische Salz wird erhalten, wenn wasserfreies Kupferchlorid in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit einem Ueberschufs von wasserfreiem Odorin versetzt wird; war die Flüssigkeit nicht zu verdünnt, so scheidet sich das Salz in Gestalt eines braunen krystallinischen Niederschlags ab, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst, und dann beim Erkalten in gelbbraunen, kurzen, 4seitigen Prismen oder tafelförmigen Krystallen anschiefst. Dieses Salz ist in 500 Th. kalten und in 100 Th. kochenden, wasserfreien Alkohols löslich. Die Lösung kann in der Wärme ohne Zersetzung abgedampft werden. Wasser, so wie auch Alkohol von 75 p. c. zersetzen das Salz, ziehen salzsaures Odorin aus und lassen basisches Chlorkupfer zurück. Bei +100° wird das Salz nicht verändert und gibt auch kein Wasser ab. Bei etwas höherer Temperatur destillirt wasserfreies Odorin ab, indem ein geschmolzenes, dunkelbraunes, klebriges Salz zurückbleibt, welches einen geringen Ueberschufs an Basis enthält und nach dem Erkalten die Consistenz von Vogelleim hat. Wird dasselbe noch stärker erhitzt, so wird etwas Odorin zersetzt, es sublimirt sich salzsaures Odorin, und es bleibt Kupferchlorür zurück. Von kaustischem Kali wird das Salz zersetzt und gibt Odorin. Die Bildung dieses Salzes kann man benutzen, um das Odorin völlig frei von brenzlichem Oel zu erhalten; denn das Odorin, wel-

Reinigung des Odorins

*) N. Journal der Ch. u. Ph. V. 314.

von brenzlichem Oel.

ches durch Kali aus dem krystallisirten basischen Salz abgeschieden wird, ist vollkommen frei von Oel.

Das neutrale Doppelsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von Kupferchlorid mit einer Lösung von reinem salzsauren Odorin, beide in wasserfreiem Alkohol, vermischt, und zu dieser Flüssigkeit alsdann $\frac{1}{3}$ Aether gesetzt wird. Nach einiger Zeit schiefst das Doppelsalz in blättrigen Krystallen an, die, nach Abgiefsung der Mutterlauge, mit einem Gemische von gleichen Theilen Aether und wasserfreiem Alkohol abgespült werden. Dieses Salz ist in Wasser leichtlöslich, bedarf 6 Th. wasserfreien kalten, und viel weniger kochenden Alkohols. In der Luft zersetzt es sich, indem es Odorin ausdunstet und blau wird. Es schmilzt zu einem braungelben Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, stearinähnlichen Masse. Stärker erhitzt, gibt es salzsaures Odorin und läfst Kupferchlorür und ein wenig Kohle zurück.

Salzsaures Odorin.

Das sublimirte salzsaure Odorin ist farblos, stearinähnlich, riecht wenig, enthält kein Wasser und zerfliefst schnell in der Luft. — Zu diesen Angaben wurde Unverdorben veranlafst, um seine Entdeckung des Odorins und der damit verwandten Salzbasen gegen Reichenbach zu bestätigen. Ich kann hier nicht den Wunsch unterdrücken, dafs Unverdorben ihre Bereitungsweise, so wie die Umstände, die zum Nichtgelingen ihrer Darstellung beitragen, näher bestimmen, und ihre Sättigungsverhältnisse und elementare Zusammensetzung ausmitteln möchte. Die Frage, ob sie Stickstoff enthalten, und in welchem Verhältnifs dieser zu ihrem Sättigungsvermögen steht, ist von nicht geringer theoretischer Wichtigkeit.

Geologie.

Entstehung der Berge.

Elie de Beaumont *) hat seine Ideen über die Bildung der Berge, die ich im Jahresb. 1831, p. 262., mittheilte, näher entwickelt. Wie daselbst erwähnt wurde, geschah nach dieser Ansicht die Bergbildung durch periodische Erhebung von unten herauf, in der Art, dafs die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge eine ungefähr parallele Erstreckung bekamen. Aber statt der 4 Epochen, die er anfänglich für die europäische Gebirgsbildung annahm, stellt er nun 12 solcher Perioden auf. Dieselben blofs aufzuzählen, wäre ganz zwecklos, so wie es auf der anderen Seite für diesen ohnehin schon so langen Bericht zu weitläufig wäre, wenn alle Gründe für die gleichzeitige Erhebung der zu einer Epoche gehörenden hier dargelegt werden sollten. Statt dessen werde ich einige von de Beaumont's allgemeinen Bemerkungen über diese Phänomene mittheilen. „Es geht aus allem diesem hervor," sagt er, „dafs die Paroxysmen dieser Action, welche Sie so treffend als das Resultat der Einwirkung des noch geschmolzenen Innern unsers Planeten auf die starre oxydirte Kruste bezeichnet haben, die sie begleitende Hebung von Gebirgsketten und die ihr nachfolgenden stürmischen Bewegungen des Meers, welche im Stande waren, ungeheure Stücke der Erdoberfläche zu verwüsten, während der geologischen Perioden zum Mechanismus der Natur gehörten.

*) Poggend. Annalen, XXV. 1.

Was sich aber von den ältesten bis auf die jüngsten Zeiten der Geschichte unsers Erdkörpers zu wiederholten Malen zugetragen hat, das kann sich im Laufe der wenigen Jahrtausende, während der das Menschengeschlecht die Erde bewohnt, auch einmal ereignet haben. Wir haben also, wie es Herr Professor Sedgwick mit Recht bemerkt, der Thatsache einer neueren Sündfluth alles Unglaubliche genommen, und mehrere englische Geologen scheinen gegenwärtig ebenfalls geneigt, die geschichtliche Sündfluth als das letzte Glied jener Reihe von Natur-Ereignissen zu betrachten, welche am meisten auf die Ein- und Vertheilung der neptunischen Formationen eingewirkt haben. Und wirklich hat diese Ansicht im Grunde nichts, was den von vielen Geologen vorgetragenen Lehren widerspräche. Man kann überdiefs in Bezug auf die Zukunft unsers Planeten die Bemerkung machen, dafs, wenn auch die Zahl der Umwälzungen seiner Oberfläche und die wirklich unterschiedenen Gebirgssysteme noch unbestimmt, die Reihe dieser successiven Glieder nur noch sehr unvollständig bekannt ist, dennoch die bereits bekannten Thatsachen schon zwischen gewissen Gränzen das Gesetz einschliefsen, welches die Aufeinanderfolge dieser Ereignisse versichtbaren wird, wenn sie erst alle vollständig bekannt sind. Daraus allein, dafs die gegenwärtige Höhe des Mont Blanc und des Monte Rosa sich von der letzten Umwälzung der Erdoberfläche herschreibt, ist ersichtlich (welch ein Platz andere, noch höhere Berge auch in derselben Reihe einnehmen mögen), dafs diese Reihe niemals die langsam und regelmäfsig abnehmende Form annehmen wird, welche direct zu dem Schlusse führen würde, dafs diese Gränze erreicht sei. Nichts sagt uns, dafs die Phänomene, deren

jüngste Paroxysmen so gewaltig waren, sich nicht mehr wiederholen werden. Wie provisorisch auch die Folge der Glieder sein mag, welche aus den bereits angestellten Beobachtungen hervorgeht, so ist es doch schwierig, darin eine Modification zu erblicken, welche auf die Voraussetzung führen könnte, die Felskruste unsers Erdkörpers habe die Eigenschaft verloren, sich successiv in verschiedenen Richtungen zu runzeln. Es ist schwierig, darin eine Veränderung vorauszusehen, welche die Versicherung gestattete, dafs die Ruhezeit, in der wir leben, nicht einmal wieder durch das Hervortreten eines neuen Gebirgsystems gestört werden könnte, in Folge neuer Verschiebungen des von uns bewohnten Bodens, hinsichtlich dessen die Erdbeben hinlänglich bekunden, dafs er nicht unerschütterlich ist.

Da die Unabhängigkeit der auf einander liegenden neptunischen Formationen das wichtigste und umfassendste Resultat des Studiums der oberflächlichen Schichten unsers Erdkörpers ausmacht, so ist es einer der Hauptzwecke meiner Untersuchungen gewesen, diese grofse Thatsache auf die gegenwärtig allgemein angenommene Ansicht, dafs die Kruste, welche diese Schichten nach einander verstärkten, nur dünn und schwach gewesen sei, zurückzuführen, und dabei zu zeigen, dafs diese Unabhängigkeit eine Folge und selbst ein Beweis von der gegenseitigen Unabhängigkeit der in verschiedenen Richtungen laufenden Gebirgssysteme ist.

Die Thatsache einer allgemeinen Gleichförmigkeit der Richtung aller gleichzeitig aufgerichteten Schichten, und folglich auch aller Gebirgskämme, die aus diesen Schichten gebildet sind, ist für das Studium der Gebirge eben so wichtig, als es die Thatsache der Unabhängigkeit der successiven Formatio-

nen für das Studium der über einander gelagerten Schichten ist. Die plötzlichen Richtungsveränderungen, welche man beim Uebergange einer Gruppe zu der anderen wahrnimmt, haben erlaubt, die Gebirge Europa's in eine gewisse Zahl von deutlich verschiedenen Systemen zu theilen, welche einander oft durchschneiden, ohne zusammen zu fallen.

An verschiedenen Beispielen, deren Zahl sich gegenwärtig auf zwölf beläuft, habe ich erkannt, dafs die plötzlichen Veränderungen, durch welche die in den neptunischen Formationen zwischen gewissen Schichtabtheilungen beobachteten Gränzlinien hervorgebracht worden sind, eine Coïncidenz zeigen mit der Aufrichtung der Schichten in eben so vielen Gebirgssystemen.

Diese Systeme, wenigstens die zugleich neuesten und hervorragendsten unter ihnen, scheinen mir, nach Allem, was Beobachtung und Induction mich bisher gelehrt haben, aus einer gewissen Zahl von Gebirgsketten zu bestehen, welche einem gröfsten Halbkreis der Erdoberfläche parallel laufen und eine Zone einnehmen, die, viel länger als breit, ein beträchtliches Stück eines gröfsten Kreises der Erdkugel umfafst. Zur Stütze des Hypothetischen in diesen Betrachtungen, denen gemäfs ein jedes dieser Gebirgssysteme das Product einer einzigen Verschiebungs-Epoche ist, läfst sich bemerken, dafs es leichter ist, sich eine geometrische Vorstellung davon zu machen, wie die starre Erdhülle in einem bedeutenden Stück eines ihrer gröfsten Kreise sich runzeln konnte, als wie sie es in einem eingeschränkten Raume hätte zu thun vermocht.

Wie gut es auch durch die Thatsachen, deren Gesammtheit die positive Geologie ausmacht, begründet sein mag, dafs die Erdoberfläche zwischen lan-

gen Ruhezeiten plötzliche und gewaltige Erschütterungen, und, in Folge derselben, Verschiebungen in einigen Theilen erlitten hat, oder mit anderen Worten, dafs dieselbe die sonderbare Eigenschaft besitzt, sich von Zeit zu Zeit in verschiedenen Richtungen zu runzeln, so ist doch der Geist nicht ganz befriedigt, wenn er nicht unter den jetzt thätigen Ursachen ein Element erblickt, das fähig wäre, solche von dem gewöhnlichen Gang der Dinge so abweichende Perturbationen von Zeit zu Zeit hervorzubringen.

Es ist natürlich hierbei an die Vulcanität zu denken. Doch scheinen jene grofsen Phänomene nicht anders mit der Vulcanität vergleichbar zu sein, als wenn man für diese die allgemeinste der bisher noch gegebenen Definitionen annimmt, und unter derselben, mit Ihnen, den Einflufs versteht, den das Innere eines Planeten, in den verschiedenen Stadien seiner Erkaltung, auf seine äufsere Hülle ausübt."

Es möge diefs genug sein, um zu zeigen, dafs de Beaumont im Grofsen sieht. In seiner Theorie der Erhebung der Gebirge ist es einer der Grundzüge, dafs die zu gleicher Zeit erhobenen Gebirge, das heifst diejenigen, von denen man findet, dafs sie eine gleiche Anzahl tertiärer Formationen mit sich erhoben haben, wodurch die ungleichen Erhebungsepochen bestimmt werden, mit einander parallele Gebirgszüge bilden. Conybeare *) hat diese Ideen einer Prüfung unterworfen, mit der Umsicht und Schärfe, welche diesen ausgezeichneten Geologen characterisiren. Da nur erst der Anfang dieser Bemerkungen mitgetheilt ist, so kann ich nur das allgemeine Resultat daraus anführen, dafs Conybeare

---

*) L. and E. Phil. Mag. I. 118.

Beaumont's Ansicht von der Entstehung der Gebirge durch Erhebung zu theilen scheint, bei ihrer Untersuchung aber findet, dafs gewisse davon langsam, ohne gewaltsame Zerberstungen, emporgehoben sind, andere aber eine rasche Entstehung mit entsprechenden Zerstörungen in den Schichten verrathen. Ferner sucht er zu zeigen, dafs einige Gebirgsstrecken in England, welche dieselben tertiären Formationen, wie andere in südlicheren Gegenden in Europa emporgehoben haben, in Osten und Westen verlaufen, während die letzteren von Beaumont beobachteten in Norden und Süden gehen. — Ohne Zweifel wird dieser wichtige theoretische Theil der Geologie noch lange einer läuternden ernsten Prüfung unterworfen sein, wodurch er unstreitig um so mehr entwickelt und um so mehr erklärend werden wird.

Thatsachen gegen die plutonische Ansicht der Geogonie.

Fox *), dem man verschiedene Beobachtungen zur Bestätigung der Temperatur-Zunahme in der Tiefe der Gruben zu danken hat, will durch einige andere Versuche das Resultat vernichten, wovon diese Versuche die sprechendsten Beweise sind, nämlich die Bildung der Urgebirge auf sogenanntem plutonischen Wege. Er hat nämlich die Veränderungen untersucht, welche diese Gebirgsarten durch Erhitzung bis zum Glühen und durch Schmelzung erleiden, und vergleicht sie mit dem, was sich z. B. an den Gängen sowohl älterer Gebirgsarten als von Trapp findet, und aus der bestimmten Verschiedenheit schliefst er, dafs, wie auch die Gänge entstanden sein mögen, diefs nicht auf die Weise geschehen sein könne, dafs eine geschmolzene Masse in eine Spalte gelangt sei. Gegen diese Versuche braucht

*) L. and E. Phil. Mag. I. 338.

man nur einen Jedermann bekannten Umstand anzuführen, dafs geschmolzene Silicate von Alkali und Erden, wenn sie in einer gewisseren kürzeren Zeit erkalten, Glas bilden, dafs aber, wenn die Erkaltung besonders beim Erstarren der Masse sehr langsam vor sich geht, eine undurchsichtige Zusammenhäufung von krystallisirten Silicaten gebildet wird. Von raschen und grofsen Temperatur-Veränderungen darf man also nicht auf das schliefsen, was bei äufserst langsamen vor sich gehen kann.

Ob Erdbeben mit dem Barometerstand in Zusammenhang stehen.

Es ist ein allgemeiner Glaube, auch in Schweden, dafs die Erdbeben mit der Witterung und der Barometerhöhe im Zusammenhange stehen. Der Grund, worauf sich eine so allgemein verbreitete Meinung stützt, ist nicht einzusehen, wenn er nicht darin besteht, dafs eine bevorstehende Erderschütterung eher zum Ausbruche kommen könne, wenn das Barometer fällt und der Druck von oben sich vermindert; allein dieses Mehr oder Weniger im Druck macht im Ganzen einen so geringen Bruch von der unermefslichen mechanischen Kraft aus, die zur Hervorbringung eines Erdbebens erforderlich ist, dafs es wohl ohne allen Einflufs sein möchte. Hoffmann *), der sich für das Studium der geognostischen Verhältnisse von Sicilien ungefähr ein Jahr lang in und bei Palermo, einem Ort, wo Erdbeben häufiger als irgendwo anders vorkommen, aufgehalten hat, hatte Gelegenheit, die vom Astronomen Cacciatore im Verlaufe von 40 Jahren gemachten genauen Beobachtungen, während welcher 53 Erdbeben statt fanden, zu benutzen. Während dieser ganzen Zeit finden sich die täglich 4 Mal gemachten Witterungs- und Barometer-Beobachtungen angezeichnet, und aus die-

*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.

sen folgt, dafs Erdbeben daselbst unter allen Witterungsverhältnissen und bei jeder Art von Barometerstand statt gefunden haben; einige kamen mehr vor, als das Barometer über dem Medium war; und zu den Zeiten, wo das Barometer während dieses Zeitraums am niedrigsten stand, fand zufälligerweise kein Erdbeben statt, wodurch Hoffmann für bestätigt hält, was vor ihm der Italiäner Scina (Topografia di Palermo) geäufsert hat: dafs Erdbeben bei jeder Art von Witterung ausgebrochen, und dafs ihnen keine äufsere Zeichen vorausgegangen sind. Dabei macht jedoch Hoffmann darauf aufmerksam, dafs von diesen 53 Erdbeben 13 im Monat März in verschiedenen Jahren statt gefunden haben, dafs dagegen die höchste Anzahl in anderen Monaten 6 gewesen sei, nämlich im Juni, August und September.

Veränderung des Niveau's im Caspischen Meer.

Schon seit längerer Zeit hat es eben so sehr die Aufmerksamkeit als Verwunderung erregt, dafs die Wasserhöhe im Caspischen Meere in der kurzen Periode, die für diese Landschaft historisch genannt werden kann, mehrere Veränderungen erlitten, und deutliche Beweise für Niveau-Unterschiede von selbst 50 Fufs geliefert hat. Städte sind von seinen Küsten verschwunden, wie namentlich Terek, dessen Einwohner Peter der Grofse wegen der gefährlichen Lage der Stadt wegziehen liefs. Die Stelle und die Häuser sind nun verschwunden, man weifs nicht wie. Auf manchen Stellen ragen Thurmspitzen alter Gebäude aus dem Wasser heraus. Auf einer unbewohnten Insel finden sich Spuren von Wegen. Lenz *) hat hierüber in Baku interessante Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dafs die

*) Poggend. Annalen, XXIV. 49.